

**Entwicklung und Charakterisierung neuartiger
Metall-organischer Gerüstverbindungen mit dem
4,4'-Bipyrazol-Liganden**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen
Fakultät der Universität Augsburg

von

M. Sc. Sebastian Michael Spirk

Augsburg, Dezember 2017

Erstgutachter:

Prof. Dr. Dirk Volkmer

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung:

23.03.2018

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung	1
2 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) und ihre Anwendungen	10
2.1 Einführung in Metall-organische Gerüstverbindungen.....	10
2.2 Mögliche Anwendungen von MOFs	21
2.3 Entwicklung von elektrisch leitfähigen MOFs.....	29
2.3.1 Einführung in Halbleitermaterialien und molekulare Halbleitermaterialien	39
2.3.2 Untersuchung der Absorptionsbanden mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie...	44
3 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit.....	50
4 Experimentalteil	52
4.1 Verwendete Methoden	52
4.1.1 Röntgenpulver- und Einkristallröntgendiffraktometrie.....	52
Röntgenpulverdiffraktometrie	53
Einkristallröntgendiffraktometrie	55
4.1.2 Infrarotspektroskopie	57
Abgeschwächte Totalreflexionsinfrarotspektroskopie	57
Diffuse Reflexions Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie	58
4.1.3 Thermogravimetrische Analyse	58
4.1.4 Elementaranalyse	58
4.1.5 Gassorptionsmessungen	59
4.1.6 Diffuse Reflektanz UV/vis/NIR Spektroskopie	59
4.1.7 Mößbauer Spektroskopie.....	59
4.1.8 Kernspinresonanz-Spektroskopie	60
4.1.9 Festkörper Kernspinresonanz-Spektroskopie.....	60
4.1.10 Messungen mit der supraleitenden Quanteninterferenzeinheit	61
4.1.11 Dielektrische Spektroskopie.....	61
4.1.12 Heizblöcke und Synthesemikrowelle	61
4.2 Synthese und Charakterisierung des 4,4'-Bipyrazol-Liganden (H ₂ BPZ)	62
4.2.1 Synthese von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in	64
4.2.2 Synthese von <i>cis,trans</i> -1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien	65
4.2.3 Synthese von 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien.....	66

4.2.4	Synthese von 4,4'-Bipyrazol (H_2BPZ)	67
4.3	Synthese Pyrazolat-basierter Metall-organischer Gerüstverbindungen.....	68
4.3.1	Verwendete Chemikalien und Materialien	69
4.3.2	Synthese von Precursor-Komplexen.....	71
	Eisen(II)-triflat [$Fe(OTf)_2$].....	71
	Tris(tetrahydrofuran)chrom(III)-chlorid [$CrCl_3(THF)_3$].....	71
	Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)-chlorid [$RuCl_2(DMSO)_4$]	71
	Synthese des Hexaacetatotriaquomonoxydtriseisen(II,III)-Komplexes [$Fe_3(H_2O)_3(\mu_3-O)(OOCCH_3)_6$]	72
4.3.3	Synthese von M-CFA-6 [$M^{III}(OH)(BPZ)$] ($M = Fe, Ga, Mn$)	72
4.3.4	Synthese von Fe-CFA-6	72
4.3.5	Synthese von Mn-CFA-6.....	73
4.3.6	Synthese von Ga-CFA-6.....	73
4.3.7	Synthese von CFA-10.....	74
4.3.7.1	Synthese von CFA-10-as	74
4.3.7.2	Thermische Phasentransformation zu CFA-10.....	75
4.3.8	Synthese von CFA-11-as	75
5	Ergebnisteil und Diskussion.....	76
5.1	Synthese und Charakterisierung des 4,4'-Bipyrazol-Liganden	76
5.2	Synthese und Charakterisierung von CFA-6 [$M(BPZ)(OH)$] ($M = Fe, Ga, Mn$)	78
5.2.1	Isomorphie von Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6.....	78
5.2.2	Synthese und Charakterisierung der M-CFA-6 Familie	81
5.2.3	Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Ga- und Mn-CFA-6 .	108
5.2.4	Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Fe-CFA-6.....	114
5.2.4.1	Sorptionsverhalten von Fe-CFA-6.....	114
5.2.4.2	UV/vis/NIR-Spektroskopie von Fe-CFA-6	120
5.2.4.3	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Fe-CFA-6	125
5.2.5	Diskussion der Ergebnisse	127
5.3	Entwicklung von CFA-10 und CFA-11	128
5.3.1	Synthese von CFA-10-as über den stabilen gemischtvalenten Komplex [$Fe_3(H_2O)_3(\mu_3-O)(OOCCH_3)_6$]	129
5.3.2	Erzeugung der porösen Gerüstverbindung CFA-10 durch thermische Aktivierung von CFA-10-as	135
5.3.2.1	Bestimmung der Einkristallstruktur von CFA-10.....	139
5.3.2.2	Sorptionsverhalten von CFA-10	145
5.3.2.3	Temperaturabhängige Schwingungsspektroskopie von CFA-10-as.....	151
5.3.3	Untersuchung weiterer physikalischen Eigenschaften von CFA-10	158
5.3.3.1	Mössbauerspektroskopie von CFA-10-as und CFA-10.....	159
5.3.3.2	UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie von CFA-10-as und CFA-10.....	161

5.3.3.3	Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von CFA-10-as und CFA-10	168
5.3.3.4	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von CFA-10	171
5.3.4	Synthese von CFA-11-as über den stabilen gemischtvalenten Komplex [Fe ₃ (H ₂ O) ₃ (μ ₃ -O)(OOCCH ₃) ₆]	173
5.3.5	Diskussion der Ergebnisse	181
6	Zusammenfassung und Ausblick	183
6.1	Zusammenfassung	183
6.2	Ausblick	185
Anhang	189
	Synthese und Charakterisierung des 2D-Netzwerks [Fe(H ₂ BPZ)Cl ₂].....	216
	Abbildungsverzeichnis.....	220
	Tabellenverzeichnis	242
	Quellenverzeichnis	220
	Danksagung	244

Abkürzungsverzeichnis

1D/2D/3D	eindimensional/zweidimensional/dreidimensional
Å	Ångström (10^{-10} m)
Acac	Acetylacetonat
ATR	<i>attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflexion
BDP	Benzo-1,4-dipyrzolat
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BHT	Benzo-hexathiolat
BPZ	4,4'-Bipyrzolat
CFA	Coordination Framework Augsburg University
CNG	<i>compressed natural gas</i> , komprimiertes Erdgas
COF	<i>Covalent Organic Framework</i> , kovalentes organisches Netzwerk
d (NMR)	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFTS	Diffuse Reflexions Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
E_F	Fermi-Niveau
E_g	Bandlücke
emu	<i>electromagnetic unit</i> , elektromagnetische Einheit
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
ϵ'	dielektrische Konstante

F_{KM}	Kubelka-Munk-Funktion
HCOOH	Ameisensäure
HKUST-1	H ong K ong U niversity of S cience and T echnology
$h\nu$	Energie
HOAc	Essigsäure
HOMO	<i>highest occupied molecule orbital</i> – höchstes besetztes Molekülorbital
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i> , harte und weiche (Lewis-)Säuren und Basen
IR	infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin
KPG	Kerngezogenes Präzisionsglasgerät
LNG	<i>liquefied natural gas</i> , verflüssigtes Erdgas
LUMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i> – tiefstes unbesetztes Molekülorbital
M	molar
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MFU	M etal-organic F ramework U lm University
MIL	M ateriaux de l' I nstitute L avosier
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MOF	<i>Metal-organic Framework</i> , Metall-organische Gerüstverbindung
m/z	Massenzahl (Masse pro Ladung des Molekülfragments)
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
μ_B	Bohr'sches Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment

NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NLDFT	<i>non-local density funtional theory</i> , nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie
NMF	<i>N</i> -Methylformamid
PCP	<i>Porous Coordination Polymer</i> , Poröses Koordinationspolymer
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage
s	Sekunde
s (NMR)	Singulett
S	Spinquantenzahl
σ'	dielektrische Leitfähigkeit
SBU	<i>secondary building unit</i> , Sekundärbaustein
SURMOF	<i>surface-anchored metal organic framework</i> , oberflächenverankertes MOF
t (NMR)	Triplett
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
θ	Diffraktionswinkel
UV/vis/NIR	ultraviolett/sichtbar/nahinfrarot
VT	<i>variable temperature</i>
w. E.	willkürlich gewählte Einheit
XRPD	<i>X-ray powder diffraction</i> , Röntgenpulverdiffraktometrie

1 Einleitung

Die petrochemische Industrie steht in den kommenden Jahrzehnten vor großen Herausforderungen. Da die Vorräte an fossilen Brennstoffen zur Neige gehen und Rohöl und Erdgas neben der Herstellung von Treibstoff auch als wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung vieler Chemikalien dient, ist die Suche nach alternativen Rohstoffen und Energieträgern unausweichlich.^[1,2] Durch den Beschluss des Erneuerbare-Energie-Gesetzes im Jahr 2000 legte die Bundesregierung den Grundstein für die Abkehr von den fossilen Brennstoffen im Zuge der Energiewende in Deutschland.^[3] **Abbildung 1.1** zeigt die Entwicklung der Energieversorgung in Deutschland seit 1990. Der Anteil an erneuerbaren Energien am Energiemix beträgt aktuell ca. 30 % der gesamten Stromerzeugung und steigt stetig an. Zwar konnten durch die Entwicklung des Fracking-Verfahrens neue Reserven an Erdöl erschlossen werden, dies stellt jedoch keine dauerhaft verfügbare Alternative zu den erneuerbaren Energien dar. Prognosen sagen voraus, dass die bislang bekannten Reserven an Rohöl und Erdgas, basierend auf dem aktuellen Verbrauch, bis ca. 2070 erschöpft sein könnten.^[4] Andere Studien zeigen jedoch auch, dass das Mengenverhältnis der Reserven zum Verbrauch in den letzten Jahren konstant war. Das bedeutet, dass immer neue Reserven entdeckt und erschlossen werden konnten^[5], und dass die bereits bekannten Vorkommen teilweise erst jetzt wirtschaftlich ausgebeutet werden können.

Neben der Verfügbarkeit der Rohstoffe ist jedoch auch der Kohlenstoffdioxidausstoß durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe stark gestiegen und somit auch die Emission von Treibhausgasen, die für den Klimawandel verantwortlich ist.^[6,7] Rohöl wird jedoch nicht nur als Brennstoff zur Energieversorgung, sondern auch als Basis für die großtechnische Synthese vieler weiterer Moleküle verwendet. Daher ist es nötig neue Wege zu finden um Bausteine für komplexe organische Moleküle herzustellen. Diese Moleküle basieren auf Kohlenstoffketten oder aromatischen Ringen und bestehen daher zum größten Teil aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Um Rohöl als Kohlenstofflieferant zu ersetzen, wären beispielsweise Kohlenstoffdioxid, aber auch Kohlenstoffmonoxid denkbar. Die bedeutenden Vorteile der Verwendung dieser beiden Bausteine sind sowohl die breite Verfügbarkeit, als auch die Entfernung dieser Treibhausgase aus

der Atmosphäre. Ein großer Nachteil ist die schwierige Gewinnung und Anreicherung aus der Atmosphäre oder aus industriellen Abgasen.

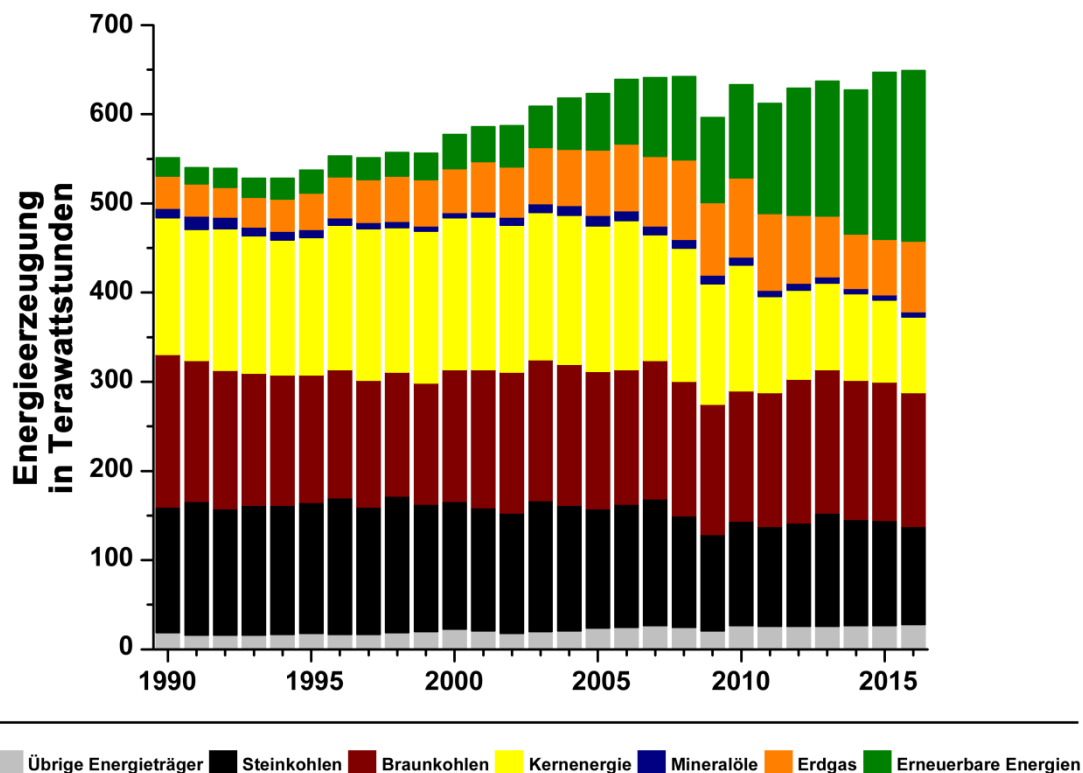
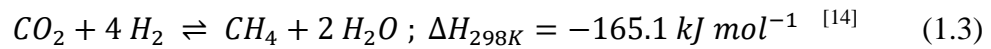
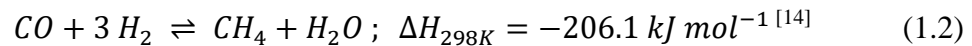
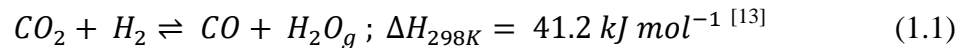


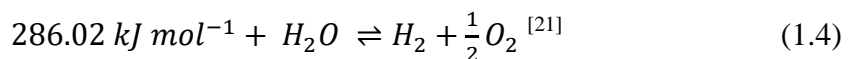
Abbildung 1.1: Entwicklung der Energieerzeugung in der Bundesrepublik Deutschland seit 1990 nach Energieträgern. Datenquelle: Umweltbundesamt, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen.^[8]

Nach der Anreicherung können durch die Reduktion mit Wasserstoff Methan, Ethan, Ethen oder sogar langkettige Kohlenwasserstoffe erzeugt werden.^[9,10] Energetisch betrachtet ist dieser Prozess, auch als Sabatier-Prozess bekannt. Erster Teilschritt bei der Reduktion von CO_2 ist die Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion (*reverse water gas shift*, RWGS, vgl. Gleichung 1.1). Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der linken Seite. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aufgrund der hohen Aktivierungsenergie sehr gering.^[11] Deshalb ist die Herabsetzung dieser Aktivierungsenergie ein weit verbreitetes Forschungsziel.^[12,13] Die Reduktion von Kohlenstoffmonoxid zu Methan, die den zweiten Schritt des Sabatier-Prozesses darstellt, sowie die Gesamtreaktion sind in den Gleichungen 1.2 und 1.3 gezeigt.



Um die Reaktion bei tiefen Temperaturen ablaufen zu lassen werden geeignete Katalysatoren eingesetzt, die die Aktivierungsenergie der Reduktion herabsetzen. Zumeist werden teure Metalle wie Nickel, Kupfer, Ruthenium und Rhenium verwendet.^[15-19] Durch derartige Katalysatoren kann die Reaktionstemperatur um mehrere hundert Grad Celsius herabgesetzt werden und somit der Energiebedarf dieser Reaktionen stark abgesenkt werden. Der stark exotherme Charakter der Reduktion von Kohlenstoffmonoxid führt zu einem starken Temperaturanstieg des Reaktors. Dieser wirkt jedoch nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges der exothermen Reaktion entgegen und muss durch Wärmetauscher vom Reaktor abgeführt werden.

Ein weiteres Problem bei der Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus CO_2 und H_2 ist die Bereitstellung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Bis heute wird Wasserstoff zu ca. 90 % durch die Dampfreformation von Kohlenwasserstoffen erzeugt.^[11] Im Zuge der Verknappung von Rohöl müsste folglich eine alternative Technologie zur Erzeugung von Wasserstoff entwickelt werden. Grundsätzlich gibt es mehrere Ansätze Wasserstoff ohne fossile Brennstoffe zu erzeugen, wie die Biomassevergasung, die Herstellung aus Kohle mit Kohlenstoffdioxidabscheidung und –speicherung sowie die elektrolytische Spaltung von Wasser mittels erneuerbarer Energie.^[20] Um jedoch Wasserstoff in den benötigten Mengen im industriellen Maßstab herzustellen müssten große Anlagen zur Erzeugung von Wasserstoff entwickelt und gebaut werden. Die elektrolytische Spaltung von Wasser benötigt jedoch ebenfalls große Mengen Energie. Die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion beträgt $286.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ (vgl. Gleichung 1.4).



Die enorme Menge an Energie könnte dabei aus erneuerbaren Energiequellen, wie z. B. Windkraft- oder Solaranlagen bezogen werden.^[2,22,23]

Im Zuge der Energiewende stellt die Speicherung von Energie ein großes Problem dar. Konventionelle Kraftwerke können je nach Bedarf relativ variabel Strom erzeugen, indem die Menge des umgesetzten Heizmaterials erhöht oder verringert wird. Sonnenenergie und Windenergie hingegen speisen unkontrollierbar Strom in das Stromnetz ein,

da Wind und Sonneneinstrahlung nicht reguliert werden können. Somit sind Verbrauchsspitzen, die beispielsweise morgens, mittags und abends auftreten nicht mehr so einfach zu kompensieren. Um auch in den Zeiten, in denen ein erhöhter Stromverbrauch besteht, genügend Energie bereitzustellen, müssen Wege gefunden werden, erneuerbare Energiequellen zu nutzen und die erzeugte Energie zu speichern. Dafür gibt es mehrere unterschiedliche Möglichkeiten. Mit dem Bau von Pumpspeicherkraftwerken kann die überschüssige Wind- und Sonnenenergie in potentielle Energie umgewandelt werden, in dem Wasser in höher gelegene Stauseen gepumpt wird. Bei erhöhtem Energiebedarf wird das Wasser über Fallrohre in die Turbinen abgelassen und Strom erzeugt. Eine andere Möglichkeit ist die Umwandlung von Energie in hochenergetische Moleküle. In Frage kommen dabei kleine, leichte Moleküle, wie z. B. Wasserstoff, Methan oder andere kurzkettige Kohlenwasserstoffe, die leicht transportiert werden können. Durch Umsetzung dieser Moleküle in geeigneten Reaktoren oder Brennstoffzellen könnte dann in Spitzenzeiten Energie gewonnen werden. Die Erzeugung dieser hochenergetischen Moleküle benötigt hingegen sehr viel Energie, die durch den Einsatz von Katalysatoren deutlich verringert werden kann. Daher ist die Erforschung geeigneter Katalysatoren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser oder Biomasse und zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid und -monoxid im Zuge der Energiewende von großem Interesse.

Typische Katalysatormaterialien bestehen aus einem Trägermaterial wie z. B. Silicaten, Aluminiumoxid, Aluminiumsilicaten aber auch Carbonmaterialien und dem aktiven Katalysator. Die Gemeinsamkeiten der genannten Trägermaterialien sind die große spezifische Oberfläche und die geringen Herstellungskosten. Auf der Oberfläche dieser Materialien befinden sich die katalytisch aktiven Metallzentren, die über unterschiedliche Prozesse wie Fällung, Imprägnierung oder Abscheidung aus der Gasphase (*chemical vapor deposition*) auf der Oberfläche verankert werden. Die Oberfläche des Trägermaterials wird dabei entweder mit Metallclustern oder mit einzelnen Metallzentren versehen.^[24-29]

Bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit katalytisch erzeugtem Wasserstoff kommt jedoch noch ein zweiter Aspekt zum Tragen. Wasserstoff ist das leichteste Element und weist einen sehr geringen Molekülradius auf. Die Hülle der verwendeten Tanks bestehen meistens aus Metall oder aus Kunststoff. Aufgrund der geringen Größe und der geringen Adsorption von Wasserstoff diffundiert dieser mit der Zeit aus den momentan verwendeten Speichermedien. Zudem ist die Energiedichte von gasförmigen

Energieträgern im Vergleich zu anderen Energieträgern deutlich geringer.^[30] Um die Energie zu speichern, die das äquivalente Volumen an flüssigem Brennstoff enthält, sind demzufolge sehr hohe Drücke, und deshalb auch sehr viel Energie, nötig.

Daher werden neuartige Materialien erforscht, die die Speicherung von Wasserstoff, aber auch von anderen Gasen wie z. B. Kohlenstoffdioxid und Methan ermöglichen.^[31-35] Besonders entscheidend ist dabei, dass derartige Gasspeichermaterialien im niedrigen Druckbereich hohe Speicherkapazitäten aufweisen, was zu höherer Sicherheit im Defektfall führen würde. Neben dem Sicherheitsaspekt gibt es noch weitere Gründe die für diese Form der Gasspeicherung sprechen. Die beiden etablierten Möglichkeiten Erdgas zu speichern sind die Speicherung von verflüssigtem Erdgas (*liquefied natural gas*, LNG) und die Speicherung von komprimiertem Erdgas (*compressed natural gas*, CNG). Die Verflüssigung von Erdgas auf -162 °C benötigt sehr viel Energie und die Tankgeometrie ist aufgrund der Isolierung relativ komplex.^[36] Im Gegensatz dazu werden CNG-Tanks mit hohen Drücken von 200 bis 300 bar belastet.^[37] Ziel eines aktuellen Forschungsprojekts der Energiebehörde der Vereinigten Staaten von Amerika (*United States Department of Energy*) ist es, neue Gasspeichermedien zu entwickeln, die bei Raumtemperatur und maximal 65 bar Druck mindestens das 315-fache ihres Volumens an Methan aufnehmen können.^[32] Durch das Erreichen dieser Kennzahlen würde ein Einsatz neuartiger Adsorbermaterialien in Erdgasfahrzeugen denkbar, da so die kostenintensiven Schritte wie die Kompression des Gases oder die Verflüssigung des Gases verringert werden oder entfallen würden.^[38] Aber auch für anderweitige Anwendungen, wie die Zwischenspeicherung von Solar- und Windenergie, könnte mit derartigen Adsorbermaterialien ein Meilenstein erreicht werden.

Die Anforderungen an solche Adsorbentien sind eine sehr große spezifische Oberfläche und eine starke Wechselwirkung dieser Oberfläche mit dem zu speichernden Gas. Methan ist aufgrund seiner Molekülstruktur unpolar, so dass eine starke van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und der Wandfläche des Adsorbens nur dann vorliegen kann, wenn diese ebenfalls unpolar ist. Um eine möglichst große Anzahl an Oberflächenatomen zu generieren, könnten sphärische Nanopartikel verwendet werden, weil mit sinkendem Radius der Partikel die spezifische Oberfläche ansteigt. Eine Schüttung eines solchen Materials weist zwar eine hohe spezifische Oberfläche auf, die Speicherkapazität einer Schüttung von Nanopartikel ist jedoch gering, weswegen dieser Ansatz nicht verfolgt wird. Vielmehr werden Materialien entwickelt, die eine große

innere Oberfläche und zudem viel freies Volumen im Inneren, also hohe Porosität, aufweisen.

Poröse Substanzen werden seit vielen Jahren aufgrund ihrer universellen Eigenschaften erforscht und weiter entwickelt.^[39-43] Der Begriff Porosität bedeutet, dass das Material Hohlräume aufweist, die entweder offen zugänglich sind oder die in sich abgeschlossene Kavitäten bilden.^[44] Bereits im Jahre 1756 entdeckte der schwedische Mineraloge A. F. Cronstedt ein poröses Mineral, das beim Erhitzen Wasser freisetzt.^[45] Er bezeichnete dieses Mineral in Anlehnung an die griechischen Worte für sieden (ζέω, zeein) und Stein (λίθος lithos) als Zeolith.

Zeolithe setzen sich formgebend aus Silicat- und Aluminattetraedern zusammen. Daher sind die unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten der Bausteine stark limitiert. Seit kurzem sind laut der *International Zeolite Association* 232 bisher bekannte unterschiedliche Zeolith-Strukturen aufgelistet^[46], wenngleich nur ein Bruchteil davon bislang für industrielle Anwendungen relevant sind.^[47]

Dennoch wird dieser Substanzklasse große Aufmerksamkeit zugeteilt, sowohl den natürlich vorkommenden Zeolithen, als auch den synthetisch erzeugten Zeolithen, die in vielen Anwendungen zur Geltung kommen. Aufgrund der Vielseitigkeit von Zeolithen reichen diese Anwendungen von der heterogenen Katalyse über Gasfiltration bis hin zur Wärmeerzeugung für Wohngebäude.^[48-53] In **Abbildung 1.2** sind die Strukturen einiger bekannter Zeolithe und deren Anwendungsbeispiele dargestellt. Zeolith A und Faujasit sind in der Polyederdarstellung gezeigt. Die Kanten entsprechen dabei Sauerstoffbrücken und die Ecken Silicium- oder Aluminiumatomen. Bei der ZSM-5 Struktur entsprechen die grauen Atome den Metallzentren und die roten Atome den Sauerstoffatomen.

Zudem sind als Anwendungsbeispiele die selektive heterogene Katalyse, sowie die Gasfiltration gezeigt. So kann durch die nachträgliche Modifikation der Poren die Selektivität für ein bestimmtes Produkt stark begünstigt werden.^[54] Außerdem kann die Porengröße bei Gasfiltrationen als Ausschlusskriterium für bestimmte Gas- oder Lösungsmittelmoleküle dienen.^[51] Diese Eigenschaft kommt bislang vorwiegend in Molsieben zum Tragen, die es beispielsweise ermöglichen Wasser aus organischen Lösungsmitteln zu entfernen.^[47]

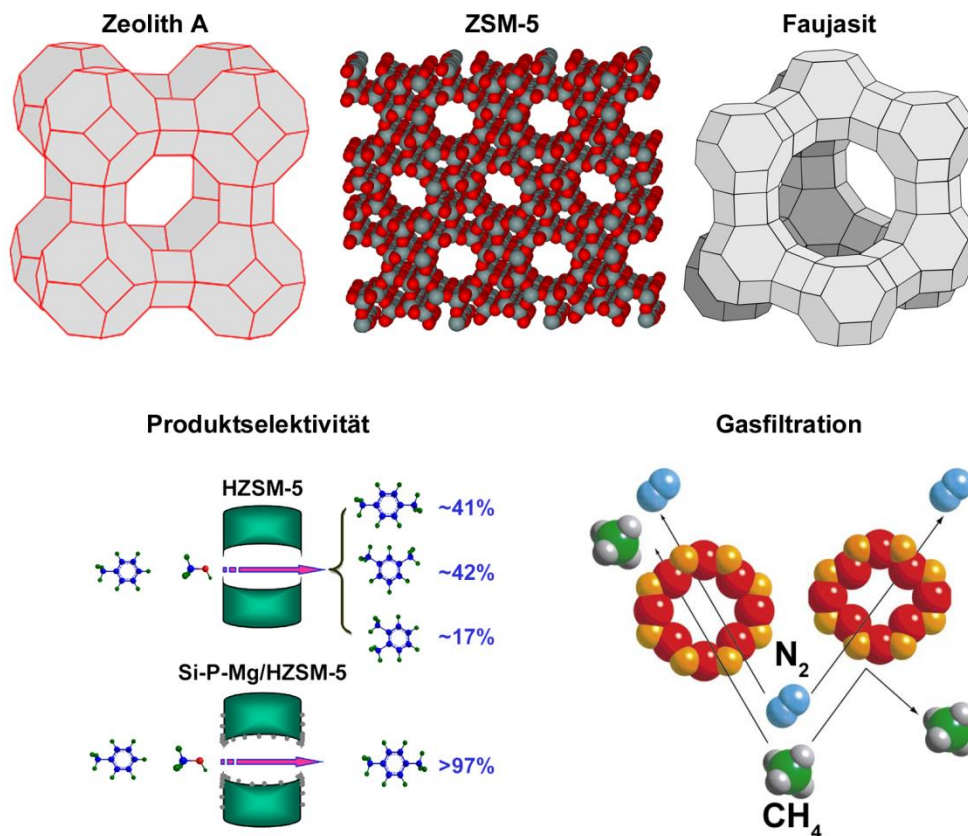


Abbildung 1.2: Darstellung verschiedener Zeolithe und zweier potentieller Anwendungen: selektive Katalyse durch Größenausschluss und Gasfiltration aufgrund der Porengröße. Abbildungen der Produktselektivität und der Gasfiltration leicht verändert übernommen.^[54,55]

Ein wichtiges Maß bei der Charakterisierung von neuen porösen Substanzen stellt laut der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) der Porendurchmesser dar. In diesem Zusammenhang wird auch oft von nanoporösen Materialien gesprochen, da der Porendurchmesser meist den Nanometerbereich nicht überschreitet. Die Größeneinteilung der Nanoporen lautet Makroporen (μακρός, makro – griech. Vorsilbe f. groß), Mesoporen (μέσος, meso - griech. Vorsilbe f. mitten) und Mikroporen (μικρός, mikro - griech. Vorsilbe f. klein). Als minimaler Durchmesser von Makroporen wurden 50 nm festgelegt. Mesoporen weisen einen Durchmesser von 50 bis 2 nm auf, während Mikroporen einen Durchmesser von weniger als 2 nm aufweisen.^[56] Zusätzlich liegen oftmals hierarchische Porenstrukturen vor, die schnellere Diffusion von kleinen Molekülen in die tieferliegenden Bereiche der porösen Struktur ermöglichen.^[57] In **Abbildung 1.3** sind unterschiedliche Porentypen gezeigt, die laut einer weiteren IUPAC Definition zu

unterscheiden sind. In sich abgeschlossene Poren (a) sind von offenen Poren (b-f) und der Rauigkeit der Materialoberfläche (g) zu unterscheiden. Zusätzlich gibt es die Unterscheidung in sackförmige Poren (b, f), die nur eine Öffnung aufweisen und durchdringende Poren (c, d, e), die mindestens zwei Porenöffnungen verbinden. Außer durch die Anzahl der Öffnungen können Poren auch bezüglich ihrer Form charakterisiert werden. Gängige Bezeichnungen sind zylindrische Poren in offener (c) oder geschlossener (f) Form. Daneben können auch die Tintenfassform (b) oder die Trichterform (d) auftreten.^[44]

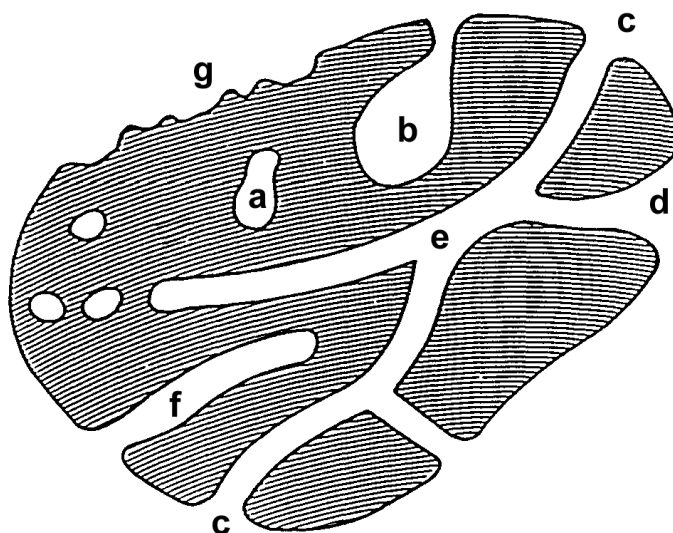


Abbildung 1.3: Schematische Abbildung einer porösen Substanz. Abbildung leicht verändert übernommen aus^[44] (© IUPAC 1994).

Anstelle der Porengröße kann auch die Materialzusammensetzung betrachtet werden, um poröse Materialien zu charakterisieren. Zum einen existieren Materialien, die auf Metallen, Metalloxiden und deren Verbindungen mit organischen Liganden basieren. Als wichtige Vertreter dieser Materialien sind mesoporöses Silica^[42,58-60], mikroporöse Metalloxide^[51,61] und Zeolithe^[62-64]. Zum anderen wurden in jüngerer Vergangenheit auch poröse Festkörpermateriale mit offenen Poren auf Carbonbasis erforscht, wie beispielsweise Aktivkohlen^[65,66], Kohlenstoffnanoröhren^[67,68], pyrolysierte bakterielle Nanocellulosen (pBNC)^[69-71] und kovalente organische Gerüstverbindungen (COF)^[72-75].

Einen Mittelweg stellt die Substanzklasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) dar.^[39,76-79] Diese hochgeordneten Gerüststrukturen werden sowohl aus Metall-

zentren als auch aus organischen Liganden als zusammengesetzt. Da MOFs aus fast allen verfügbaren Metallen des Periodensystems synthetisiert werden können und Anzahl der organischen Liganden nahezu unbegrenzt ist, ergeben sich unzählige Kombinationsmöglichkeiten von Metallen und Liganden.

Daher konnte eine Vielfalt an Strukturen hergestellt werden, die für die unterschiedlichsten Anwendungen geeignet sind. Vielversprechend sind MOFs für die Filtration oder die Speicherung von Gasen, da die Porengrößen von MOFs durch Variation des Liganden variabel einstellbar sind und die organischen Moleküle, die einen Großteil der Wandflächen ausmachen zumeist einen unpolaren Charakter aufweisen. Durch Modifikation des Liganden mit funktionellen Gruppen kann die Polarität des Liganden jedoch auch umkehrt werden.^[80] Diese Eigenschaft kann beispielsweise für die Einlagerung von Wirkstoffmolekülen genutzt werden, so dass MOFs als hochfunktionelle Therapeutika für die Krebs-Therapie erforscht werden.^[81] Aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften können MOFs, ähnlich wie Zeolithe aber auch als Katalysator Anwendung finden. Die Besonderheit bei der Verwendung von MOFs als Katalysatoren ist dabei, dass die positiven Eigenschaften von homogenen Katalysatoren mit denen von heterogenen Katalysatoren vermischt werden können. Zudem eignen sich einige MOFs aufgrund ihrer besonderen elektronischen Struktur als Sensormaterial für kleine Moleküle oder zur Detektion von Nitroverbindungen.^[82,83]

Heterogene Katalyse wird meist bei höheren Reaktionstemperaturen durchgeführt und der Katalysator befindet sich in fester Form während das Reaktionsgemisch entweder in flüssiger Form oder in der Gasphase vorliegt. In der Flüssigphasenkatalyse können die aktiven Zentren des Katalysators chirale Informationen transportieren, wohingegen die Reaktionsprodukte der Gasphasenkatalyse meist sehr klein sind und keinerlei chirale Informationen aufweisen. Derartige Produkte liegen anschließend als racemisches Gemisch vor, wodurch die chirale Information verloren geht. Das folgende Kapitel beleuchtet daher MOFs und deren Entstehung, Strukturen und Anwendungen im Detail.

2 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) und ihre Anwendungen

In diesem Kapitel werden zu Beginn die Entwicklung und der aktuelle Stand der Forschung auf dem Gebiet der Metall-organischen Gerüstverbindungen beschrieben, beginnend mit dem Aufbau und der Charakterisierung von MOFs. Anschließend werden verschiedene Anwendungsbereiche von MOFs beschrieben. Exemplarisch werden die Eigenschaften von MOFs bezüglich Gassorption und –separation, Gasspeicherung, Katalyse, Wirkstofftransport und Sensorik beleuchtet. Besonderes Augenmerk liegt in Abschnitt 2.3 auf den aktuellen Entwicklungen im Bereich der elektrisch leitfähigen Gerüstverbindungen. Diese könnten sich besonders für Sensorik-Anwendungen oder als Materialien für die Energiespeicherung eignen.

2.1 Einführung in Metall-organische Gerüstverbindungen

MOFs oder poröse Koordinationspolymere (PCPs) sind eine relativ junge Verbindungs-klasse und bieten aufgrund der vielen Metalle und der riesigen Auswahl an organischen Liganden nahezu unbegrenzte Möglichkeiten im Strukturdesign. Geprägt wurde der Begriff MOFs von der Gruppe um Yaghi *et al.*, die den Begriff erstmals im Jahr 1995 publizierte.^[84]

Eine Besonderheit von MOFs ist die Synthese dieser Verbindungen. Meist erfolgen die MOF-Synthesen in geschlossenen Röhrchen, unter solvothermalen oder nicht-solvothermalen Bedingungen.^[85] Solvothermale Reaktionsbedingungen werden erreicht, indem Reaktionen bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels unter autogenem Druck durchgeführt werden. Dabei ist zu beachten, dass auch die Zersetzung des Lösungsmittels oder der Reaktion beigefügte Additive wie z.B. organische Basen für einen Druckanstieg in den Reaktionsröhrchen und somit für solvothermale Bedingungen verantwortlich sein können.^[86] Bereits zu Beginn der Entdeckung der ersten MOF-Strukturen standen neben der Vielfalt der Liganden und der Metallzentren auch die Porosität und die damit verbundenen Sorptionseigenschaften im Mittelpunkt. Zur Untersuchung der Porosität ist es nötig das Lösungsmittel zu entfer-

nen. Meist geschieht dies bei erhöhter Temperatur, unter verringertem Druck oder einer Kombination aus Unterdruck und Wärme.

Zu Beginn der Entwicklung von MOFs wurden diese Gerüststrukturen meist aus Metallcarboxylat-Clustern aufgebaut, wie im Fall von MOF-5, das aus Terephthalatanionen und $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Clustern aufgebaut ist. Anhand dieser Struktur, die in **Abbildung 2.1** dargestellt ist, können einige wichtige Begriffe genauer erklärt werden. Im Fall der Verbindung MOF-5 sind die vier Zinkatome des $[\text{Zn}_4\text{O}]$ -Clusters, der als türkisfarbener Tetraeder dargestellt ist. Die Kanten des Tetraeders werden jeweils von einer Carboxylatgruppe so verbrückt, dass sich für die Zinkatome ebenfalls eine tetraedrische Koordinationsumgebung (blaue Tetraeder) ergibt. Durch die Symmetrie dieser $[\text{ZnO}_4]$ -Cluster sitzen die Kohlenstoffatome der Carboxylat-Gruppen auf den Ecken eines quasioctaedrischen Clusters, dessen Kanten in orange dargestellt sind. Diese $[\text{Zn}_4(\text{O})(\text{O}_2\text{C})_6]$ -Cluster, die wie die formgebenden Verknüpfungsmuster der Zeolithe auch als Sekundärbausteine (*secondary building units*, SBUs) bezeichnet werden,^[62] sind über organische Linkermoleküle, die an den Kohlenstoffatomen der funktionellen Gruppen angebunden sind, verknüpft.^[87,88]

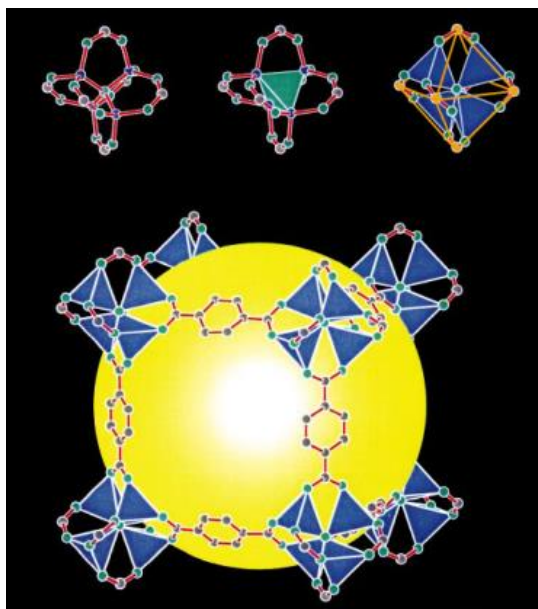


Abbildung 2.1: Oben: SBU von MOF-5: $[\text{Zn}_4\text{O}]$ -Tetraeder (türkis) $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder (blau) und die Kohlenstoffatome der quasioctaedrischen SBU (orange). Unten: Strukturausschnitt von MOF-5. Bild leicht abgeändert aus ^[89].

Die SBU an sich weist dabei nicht die Oktaeder Symmetrie O_h sondern nur eine tetraedrische Punktsymmetrie (Punktgruppe T_d) auf. In diesem Fall ist der Benzolring der

Terephthalsäure der organische Linker, der die einzelnen SBUs miteinander verbindet. Werden Oktaeder mit gleichlangen Verbindungsstücken linear verknüpft, ergibt sich eine dreidimensionale, würfelförmige Gerüststruktur. Durch die Verknüpfung der oktaedrischen SBUs ergeben sich in MOF-5 große Poren innerhalb dieser Gerüststruktur (gelbe Kugel). Der Porendurchmesser von MOF-5 beträgt 18.5 \AA (1.85 nm), weswegen MOF-5 in die Klasse der mikroporösen Materialien einzuordnen ist. Die spezifische Oberfläche ist mit $2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ebenfalls außerordentlich hoch.^[90] Die Abbildung zeigt jedoch nur eine Pore. In der Realität liegen in einem einzigen Kristall oft einige Milliarden dieser Poren vor.

Eine Möglichkeit der Variation bietet sich bei der Auswahl der funktionellen Gruppen des verwendeten Liganden. Neben Carboxylat-Gruppen wurden bereits viele weitere organische Liganden in MOF-Synthesen eingesetzt (vgl. **Abbildung 2.2**). Anstelle von Carboxylat-Liganden (a, b) hat sich auch die Verwendung von Liganden mit anderen funktionellen Gruppen etabliert. Der Großteil dieser Liganden basiert auf fünfgliedrigen, heterozyklischen Molekülen, den Azolen. Durch Deprotonierung entstehen Pyrazolate (d), Triazolate (e, g), Imidazolate (f) und Tetrazolate (h). Die Orbitale der Azolat-Stickstoffatome neigen dazu Bindungswinkel von 70° oder 140° zu den Metallzentren auszubilden, während Carboxylat-Liganden meist an sechsgliedrige Ringe gebunden sind daher Winkel von 60° , 120° und 180° zwischen den SBUs ausgebildet werden. Zusätzlich bilden Stickstoffatome nur eine Koordinationsbindung zu Metallzentren aus, im Gegensatz zu Sauerstoffatomen, die an bis zu drei Metallzentren gleichzeitig koordinieren können.^[91]

Eine Besonderheit stellen das Pyrazin (i) und das Diazabicyclo[2.2.2]octan (j) dar. Diese beiden Liganden weisen keine negative Ladung auf und dienen, ähnlich wie Stützpfeiler zwischen Decke und Boden in Gebäuden, meist als Verbindung zwischen planaren Koordinationspolymeren, die von anderen Liganden aufgespannt werden.^[92,93] Dabei binden die freien Elektronenpaare dieser Liganden an die Metallzentren der 2D-Netzwerke.

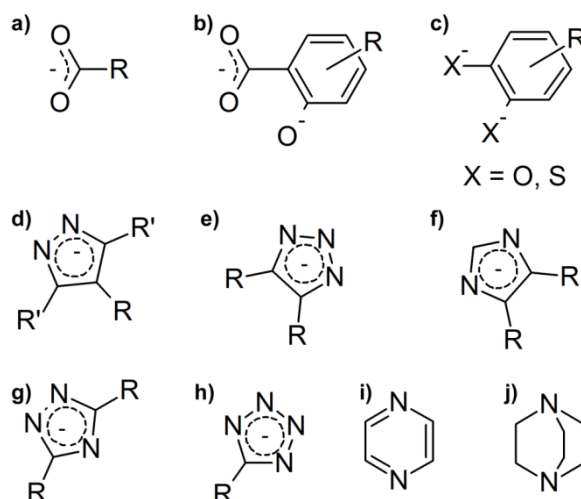


Abbildung 2.2: Funktionelle Gruppen zur Darstellung von MOFs. *R* markiert die Stelle an welcher der Linker, oder eine weitere funktionelle Gruppe anbindet. $R' = H, CH_3, CF_3, C_6H_5$. a) Carboxylat^[89,94-96]; b) Salicylsäure-Dianion^[97-99]; c) Chalkogenid^[100-103]; d) Pyrazolat^[104-109]; e) 1,2,3-Triazolat^[79,91,92,110]; f) Imidazolat^[77,111,112]; g) 1,2,4-Triazolat^[113-115]; h) Tetrazolat^[116-119]; i) Pyrazin^[120-122]; j) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.^[123-126]

Da die funktionellen Gruppen der abgebildeten Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallsalzen zu völlig unterschiedlichen Strukturen reagieren, sind in **Abbildung 2.3** neben dem jeweiligen Liganden häufig auftretende SBUs und Strukturausschnitte von resultierenden MOFs dargestellt. So kann sich beispielsweise im Fall der Terephthalsäure, durch die Änderung des Metallsalzes, die SBU und damit auch die resultierende Gerüststruktur ändern. Sinnbildlich dargestellt ist dies durch den Vergleich von MOF-5 und MIL-53 (*Materiaux de l'Institut Lavoisier*).^[76,89] Diese beiden Verbindungen gehören zu den bekanntesten und am besten charakterisierten Gerüststrukturen mit Carboxylat-Liganden.

MIL-53 besteht aus oktaedrisch koordinierten Metallzentren, die lineare Metall-Hydroxidketten ausbilden. Die restlichen vier Koordinationsstellen sind von den Carboxylatgruppen des Liganden koordiniert. Somit ergeben sich 1D-Kanalstrukturen, bei denen sich aufgrund der Flexibilität des Liganden die Pore durch die Entfernung des Lösungsmittels schließt. Dieses besondere Verhalten bezeichnet man als Gerüst-Atmen (engl.: framework breathing).^[76] Daher wurden unterschiedliche Werte für die spezifische Oberfläche und die Porenöffnung ermittelt. Im „offenen“ Zustand beträgt die Ober-

fläche $1140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und die Porenöffnung $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}^2$. Im „geschlossenen“ Zustand misst die Porenöffnung $2.6 \times 13.6 \text{ \AA}^2$. Aufgrund dessen ist die spezifische Oberfläche mit dem Modell nach Brunauer-Emmet-Teller (BET-Modell) nicht bestimmbar.^[76]

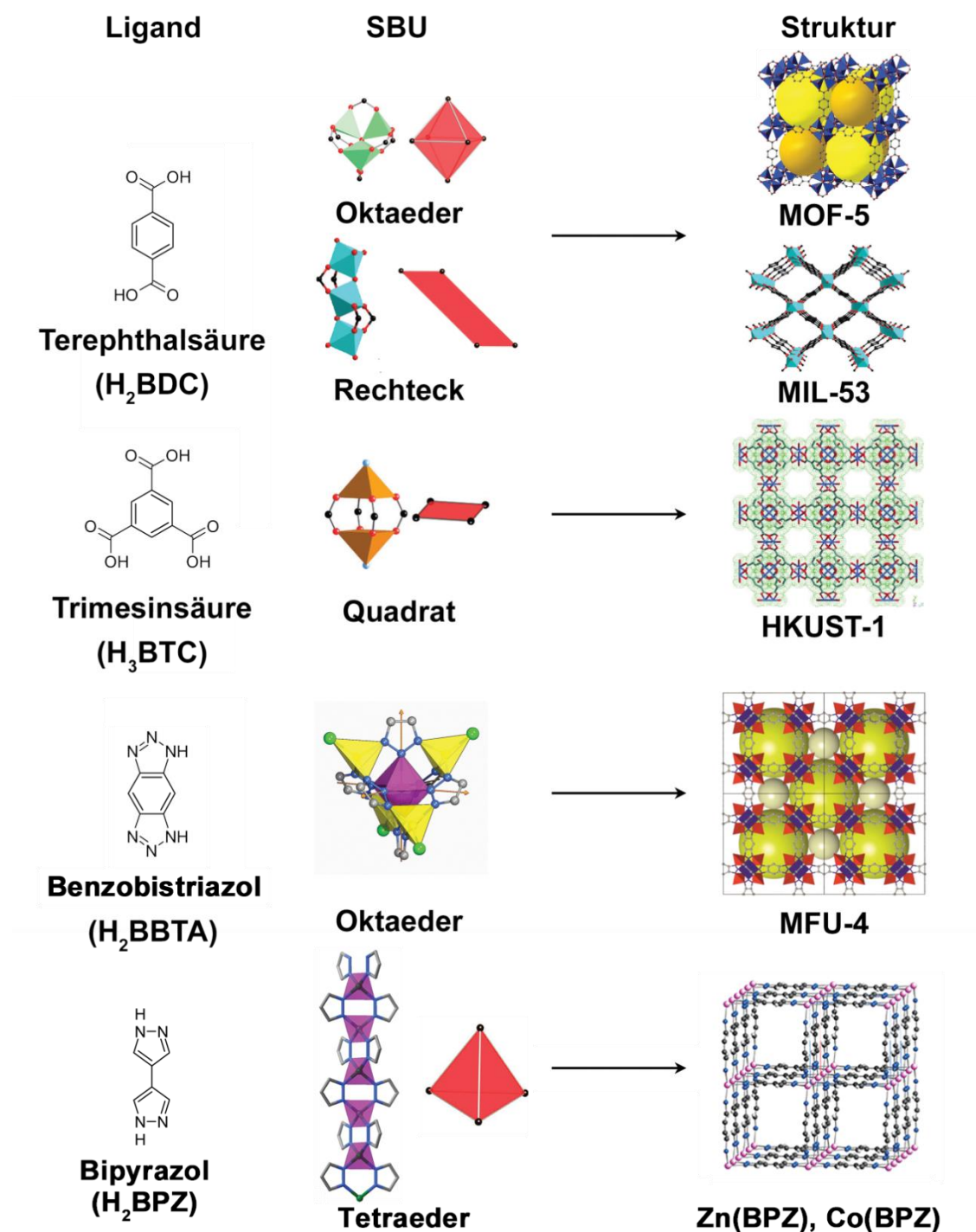


Abbildung 2.3: Liganden, SBUs und Strukturen von bekannten MOF-Familien. Die Abbildungen der SBUs und der MOF-Strukturen wurden aus unterschiedlichen Literaturstellen übernommen. MOF-5 und HKUST-1 (SBUs^[88], MOF-Strukturen^[94,127]), MIL-53^[128], MFU-4l^[92], [Zn(BPZ)] (SBU^[91], MOF-Struktur^[108]).

Ein weiteres MOF, das mit Carboxylat-Liganden synthetisiert wird ist das MOF HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*, vgl. **Abbildung 2.3**).^[94] Als Liganden dienen trifunktionelle Trimesinsäure-Anionen, die mit Kupfer(II)-Zentren eine „Paddlewheel“-Struktur ausbilden. Diese SBU ähnelt der Struktur von Kupfer(II)-acetat-Monohydrat.^[129] Ähnlich wie bei einem Schaufelrad werden dabei zwei Metallzentren von je vier Carboxylatgruppen verbrückt und quadratisch planar koordiniert. Die verbleibende freie Koordinationsstelle wird von einem Neutralliganden koordiniert, was insgesamt zu einer quadratisch-pyramidalen Koordination beider Kupfer-Zentren führt.^[94] Besonderes Augenmerk liegt bei HKUST-1 auf der fünften Koordinationsstelle, welche, nach Entfernung des Neutralliganden, zur Bindung von Donor-Molekülen verwendet werden kann. Anwendung findet dies beispielsweise bei der Entfernung von Ammoniak aus Abgasströmen.^[130,131] Carboxylat-MOFs stellen die erste Generation der neuen Verbindungsklasse der MOFs dar. Um neue Verknüpfungsmuster zu erhalten wurden bereits nach kurzer Zeit Azolat-Liganden für die Erzeugung von Koordinationspolymeren verwendet. Eine wichtige Verbindung stellt die von Volkmer *et al.* entwickelte MFU-4-Struktur (*Metal-organic framework Ulm University*, vgl. **Abbildung 2.3**) dar.^[110] In allen Verbindungen der MFU-4-Familie liegt die sogenannte Kuratowski-Einheit als SBU vor. Zentrales Element dieser SBU ist ein Zinkatom, das von sechs Benzobistriazol-Molekülen vom mittleren Stickstoffatom oktaedrisch koordiniert wird. Vier weitere Zinkatome werden von je drei Triazol-Stickstoffatomen und einem Chloratom tetraedrisch koordiniert. Die SBU weist insgesamt eine oktaedrische Form auf und liefert ein kubisches Gerüst mit einer größeren und einer kleineren Pore.

Der unten abgebildete Ligand ist das 4,4'-Bipyrazol (H_2BPZ). Dieser Ligand weist im deprotonierten Zustand vier potentielle Bindungsstellen auf und bildet aufgrund seiner sehr kurzen Abmessungen relativ einfache Strukturen aus. Masciocchi *et al.* gelang mit diesem Liganden und zweiwertigen Metallsalzen die Synthese von mehreren unterschiedlichen Strukturen. Die einfachste Struktur ist die Verbindung $Zn(BPZ)$ bei der Zinkkationen tetraedrisch von den Bipyrazolat-Liganden koordiniert werden (siehe **Abbildung 2.3**). Dies hat zur Folge, dass $Zn(BPZ)$ tetragonale eindimensionale Kanäle aufweist. Aber auch komplexere Strukturen mit Kupfer-, Nickel-, Cadmium und Quecksilberkationen konnten synthetisiert und aufgeklärt werden.^[108]

Doch nicht nur die koordinierenden funktionellen Gruppen sind von Bedeutung. Um bifunktionelle Liganden zu erhalten müssen die in **Abbildung 2.2** gezeigten funktionel-

len Gruppen verknüpft werden. Dies geschieht entweder direkt, wie im Fall von Oxalat- und dem 4,4'-Bipyrazolat-Liganden oder indirekt über ein weiteres organisches Fragment als Linker. Durch die Variation des Linkers kann daher die Länge des Liganden und somit auch die Größe der Elementarzellen und Poren der Gerüste verändert werden. MOFs, die das gleiche Verknüpfungsschema mit unterschiedlichen Liganden aufweisen, bezeichnet man als isoretikuläre Netzwerke. Somit kann der Abstand je nach Anwendung zwischen den SBUs verlängert oder verkürzt werden. Demzufolge kann durch die Verwendung unterschiedlicher Liganden die Porengröße fast beliebig variiert und an spezielle Anforderungen, beispielsweise durch die Einführung einer funktionellen Gruppe am Linker, angepasst werden (vgl. **Abbildung 2.4**).

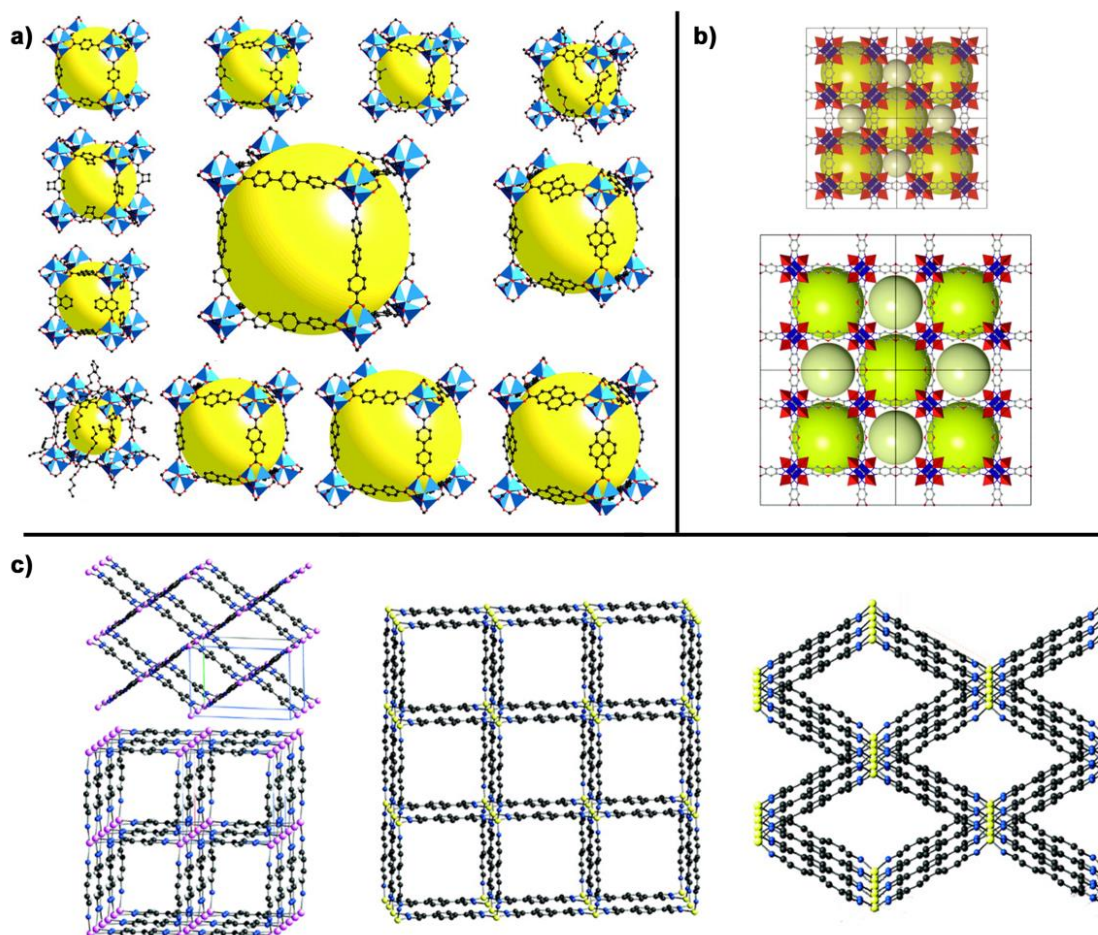
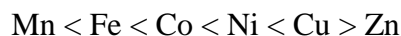


Abbildung 2.4: Beispiele für isoretikuläre Netzwerke. a) verschiedene Vertreter der IRMOF-Familie; b) Triazolat-basierte Netzwerke der MFU-4-Familie; c) Pyrazolat-basierte Netzwerke. Abbildungen aus ^[39,92,106,108].

Die Verwendung von Azolat-Liganden anstelle von Carboxylat-Liganden ist durch die Stabilität der resultierenden MOFs begründet. Stickstoffbasierte MOFs weisen oftmals

eine deutlich erhöhte thermische Stabilität sowie die geringere Empfindlichkeit gegen Hydrolyse oder Solvolyse auf.^[91] Die Komplexstabilität von zweiwertigen Übergangsmetallkomplexen kann dabei für alle Liganden mittels der Irving-Williams-Reihe abgeschätzt werden^[132]:



Diese Reihe gilt für jegliche Art von Liganden, wie aus **Abbildung 2.5** hervorgeht. Die Komplexstabilitäten der 3d-Übergangsmetalle und Liganden mit O-, N- und S-Donoratomen unterscheiden sich jedoch stark, was Rückschlüsse zulässt welche Metall-Ligand-Kombinationen besonders hohe Komplexstabilitäten aufweisen.

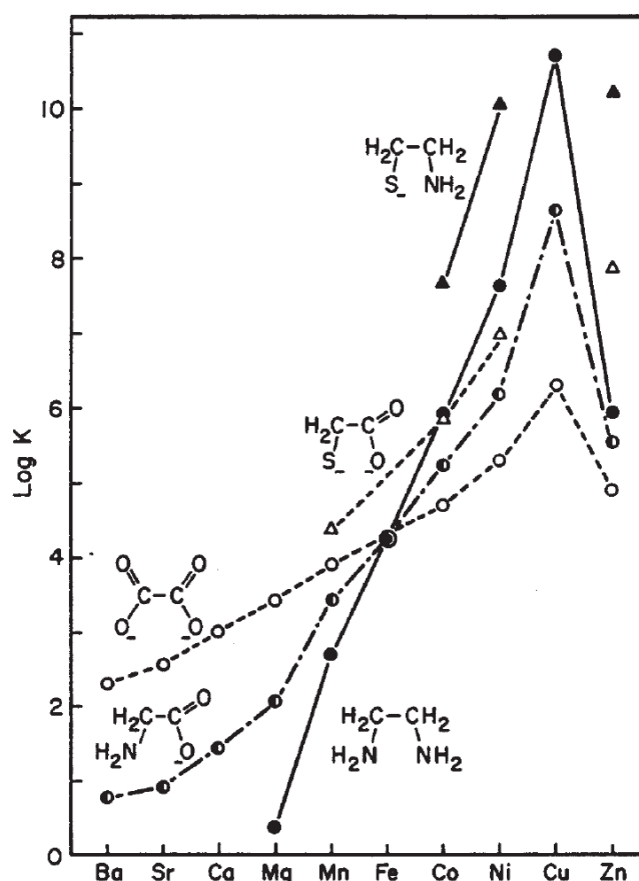


Abbildung 2.5: Komplexstabilitätskonstanten verschiedener Erdalkalimetallzentren und 3d-Übergangsmetallzentren mit den zweizähligen Liganden Ethylenamin, Glycin, Oxalsäure, Mercaptoessigsäure und 2-Aminoethanthiol. Abbildung aus ^[133].

Anhand dieser Darstellung wird deutlich, dass die Komplexstabilität von Übergangsmetallkomplexen mit Carboxylat-Liganden von Mangan bis Kupfer ansteigt. Die Stabilität

von Mangankomplexen mit Ethylendiamin ist deutlich niedriger. Der Kurvenverlauf zeigt jedoch, dass Komplexe mit Eisenzentren bereits genauso stabil sind, wie Eisen-Carboxylat-Komplexe. Cobalt-, Nickel- und Kupfer-Komplexe mit Ethylendiamin weisen hingegen deutlich höhere Komplexstabilitäten auf als die entsprechenden Komplexe mit Sauerstoff-basierten Liganden.

Basierend auf den Erkenntnissen die aus der Irving-Williams-Reihe gezogen werden können, ist die Verwendung von Azolat-Liganden anstelle von Carboxylat-Liganden für späte Übergangsmetalle, wie Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink sinnvoll, da höhere Komplexstabilitäten auch zu höherer Stabilität des Gerüsts führen. Zudem sollte die Hydrolysestabilität der resultierenden MOFs mit Stickstoffliganden deutlich höher liegen, da die Komplexstabilitäten dieser Metalle mit Sauerstoff-basierten Liganden deutlich geringer ist und demnach Hydrolyse deutlich langsamer ablaufen sollte. Bei Gerüstverbindungen mit Eisenzentren sollte die Wahl des Liganden hinsichtlich der Komplexstabilitäten keinen Einfluss haben, während bei Gerüstverbindungen mit Manganzentren O-Donor-Liganden zu stabiler sein sollten als Verbindungen mit N-Donor-Liganden.

Die Stabilität von MOFs hängt insbesondere von der Bindungsstärke zwischen dem Übergangsmetallzentrum und dem Liganden ab. Neben der Irving-Williams-Reihe kommt dabei auch die Stärke der Lewis-sauren Übergangsmetallzentren und den organischen Liganden, die als korrespondierende Lewis-Basen fungieren, zum Tragen. Das *Hard and Soft Acids and Bases*-Konzept (HSAB-Konzept) klassifiziert dabei Metallzentren und Liganden in harte und weiche Säuren und Basen.^[134] In **Tabelle 2.1** sind beispielhaft einige Lewis-Säuren klassifiziert. Als „hart“ werden schwerpolarisierbare Säuren und Basen bezeichnet, während leichtpolarisierbare Säuren und Basen als „weich“ bezeichnet werden.

Die Komplexstabilität von weichen Lewis-Säuren hängt zudem von der Weichheit der bindenden Ligandenatome ab. Die Bindungsstärke zu weichen Lewis-Säuren folgt der Reihe:

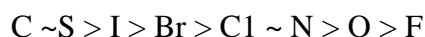


Tabelle 2.1: *Harte und weiche Lewis-Säuren nach Pearson.*^[134]

Harte Lewis-Säuren	Übergangsbereich	Weiche Lewis-Säuren
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , As^{3+} , Ir^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}		Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Cs^+ , Pd^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}

Um stabile Verbindungen zu erhalten müssen harte Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen oder weiche Lewis-Säuren mit weichen Lewis-Basen reagieren (z.B. NaF, Al₂O₃ und AgI, HgS). Azolat-Liganden sind etwas weichere Lewis-Basen als Carboxylat-Liganden, die eher zu den harten Lewis-Basen zählen. Die Koordinationsbindung zwischen Azolat-Liganden und weichen Lewis-sauren Metallzentren oder den Lewis-sauren Metallzentren im Übergangsbereich ist daher meist stärker als die Bindung zwischen Carboxylat-Liganden und diesen Metallzentren. Dies hat eine höhere thermische Stabilität der resultierenden Gerüstverbindung zur Folge. Zudem ist die Bindungslänge der Koordinationsbindung zwischen Azolat-Liganden und Metallzentren kürzer als zwischen Carboxylat-Liganden und Metallzentren.^[91] Demzufolge stehen Lösungsmittelmolekülen, die mit den Liganden um Koordinationsstellen an den Metallzentren konkurrieren, kleinere Angriffsflächen zur Verfügung, was sich wiederum positiv auf die Stabilität gegenüber Hydrolyse oder Solvolyse auswirkt.

Hohe Stabilitäten von MOFs sind von großem Nutzen, da die Poren der Gerüstverbindungen nach der Synthese meist mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid gefüllt sind. Um diese Lösungsmittel zu entfernen und Porosität zu erzeugen, werden MOFs entweder bei hohen Temperaturen unter reduziertem Druck evakuiert oder unter einem konstanten Inertgasstrom erhitzt. Nach dem Evakuieren weisen die komplexen Metalloxid-Cluster von Carboxylat-MOFs meist eine sehr hohe Empfindlichkeit gegen Hydrolyse auf. Die Hydrolyse-Empfindlichkeit von MOFs hängt vorwiegend von der Art der Metallzentren, der Hydrophobizität des Netzwerks und der sterischen Abschirmung der Metallzentren durch die Liganden ab.^[135] Zusätzlich sind Carboxylat-Liganden nicht so stark an die Metallzentren gebunden wie Azolat-Liganden. Der Ligandenaustausch ist daher bei Carboxylat-Liganden begünstigt. Die höhere Stabilität gegen Hydrolyse ermöglicht es

daher meist, MOFs, die aus stickstoffbasierten Liganden aufgebaut werden, ohne weitere Vorkehrungen aufzubewahren, wohingegen viele Carboxylat-MOFs vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden müssen, wie auch aus den Irving-Williams-Reihen hervorgeht (vgl. **Abbildung 2.5**).^[91,135]

Bei der Entfernung des Lösungsmittels tritt das Öfteren, wie beispielsweise im Fall von MIL-53, eine Strukturänderung auf, die durch Erhitzen, Reduktion des Drucks oder beidem hervorgerufen wird.^[136] Anstelle von Lösungsmittelentfernung oder -austausch können auch Strukturänderungen, die durch intramolekulare Reaktionen hervorgerufen werden, stattfinden. Im Gegensatz zu Reaktionen von Molekülen in der Gasphase oder in Lösung, bei denen die Reaktionspartner frei beweglich sind und somit die günstigste Orientierung für die Reaktion annehmen können, sind die Reaktionspartner im Festkörper an ihrer Position fixiert. Dies hat zur Folge, dass Reaktionen im Festkörper meist träge oder gar nicht ablaufen, während Flüssig- oder Gasphasenreaktionen homogen und daher sehr schnell ablaufen.^[137] In manchen Fällen werden jedoch metastabile Zustände durch die Gerüststruktur stabilisiert.^[138,139] Liegen in derartigen Materialien die reaktiven Gruppen in günstiger Orientierung nah beisammen, laufen Festkörperreaktionen messbar schneller ab. Dabei wirkt sich in MOFs auch der periodische Aufbau dieser hochkristallinen Substanzklasse positiv aus. Deshalb können diese Umwandlungen auch an einzelnen Einkristallen verfolgt werden (*single crystal to single crystal transformation*, SC-to-SC Transformation).^[137] Externe Auslöser für derartige Transformationen können beispielsweise Temperaturänderungen, Lösungsmittelentfernung oder -austausch, postsynthetische Modifikationen oder photochemische Anregung sein.^[40,43,76,140-145]

Die meisten MOF-Synthesen erfolgen nach einem „*Self-assembly*“-Mechanismus, also nach einem selbst-ordnenden Mechanismus. Das bedeutet, dass die Strukturen durch die Koordinationsgeometrie des Metallzentrums und die funktionellen Gruppen des Liganden diktiert werden. In vielen Fällen können aus einem Metallsalz und einem Liganden durch Variation des Lösungsmittels oder der Reaktionsbedingungen unterschiedliche MOF-Strukturen erhalten werden. Beispiele für unterschiedliche Strukturen sind MOF-5 und MOF-69c, wobei letzteres durch erhöhten Wassergehalt bei der Synthese von MOF-5 entsteht.^[146,147] Aber auch strukturell unterschiedliche Vertreter der MIL-Familie wie z.B. MIL-53(Fe,Cr)^[148,149], MIL-88(Fe,Cr)^[150] oder MIL-101(Fe,Cr)^[151,152], konnten einzig durch die Variation der Synthesebedingungen und der verwendeten Me-

tallsalze dargestellt werden. Die Wahl des Lösungsmittels spielt dabei eine große Rolle, da die Metallzentren von Lösungsmittelmolekülen komplexiert werden und somit reaktive Zwischenstufen abgefangen und stabilisiert werden können. Da MOF-Kristalle oftmals mehrere Mikrometer groß sind, können einzelne MOF Kristalle aus 10^7 bis 10^9 Elementarzellen aufgebaut sein. Bei einer typischen Reaktionszeit von drei Tagen entstehen daher während der Bildung der Kristalle durchschnittlich 40 bis 4000 Elementarzellen pro Sekunde, die sich selbstständig zu einem hochkristallinen Kristallgitter anordnen. Computergestützte Simulationen ergaben jedoch, dass der Aufbau einer Elementarzelle ca. 200ns benötigt und demnach 5×10^6 Elementarzellen pro Sekunde aufgebaut werden könnten.^[153]

2.2 Mögliche Anwendungen von MOFs

Das Entfernen des Lösungsmittels aus den Poren, bringt die einzigartigen Eigenschaften von MOFs ans Licht. Ähnlich wie Zeolithe weisen evakuierte MOFs große innere Oberflächen auf. Diese sind für die Anwendung von MOFs in unterschiedlichen Forschungsbereichen von großer Bedeutung. Aufgrund ihrer Porosität eignen sich MOFs sehr gut um Gase zu speichern, oder auch um Gasgemische zu trennen.^[154-156] Aufgrund der Wechselwirkungen der Metallzentren oder der funktionellen Gruppen mit kleinen Molekülen können MOFs außerdem als Katalysatoren verwendet werden.^[123,157] Zudem können sich auch die physikalischen Eigenschaften durch die Adsorption von Gasen oder kleinen Molekülen ändern, weshalb MOFs als vielversprechende Materialien für Sensorik-Anwendungen angesehen werden.^[158,159] Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Herstellung von intelligenten Medikamenten, die in die Blutbahn injiziert werden und den Wirkstoff am zu behandelnden Gewebe freisetzen.^[81,160,161]

MOFs bestehen aus Metallzentren oder –clustern und den organischen Liganden. Die Sorptionseigenschaften an den Metallzentren können sich deutlich von den Sorptionseigenschaften an den organischen Linkermolekülen unterscheiden. Diese unterschiedlichen Sorptionseigenschaften werden seit der Entdeckung dieser Verbindungsklasse untersucht, um die Eignung dieser Materialien für Anwendungen in der Gasspeicherung oder Gasfiltration zu testen. Für die Gasspeicherung sind die Wechselwirkungen zwischen den Gerüstatomen und den Gasatomen und –molekülen von Bedeutung, während für die Gasfiltration zusätzlich der Porendurchmesser eine Rolle spielen kann. Meist treten dabei nur starke van-der-Waals-Kräfte auf. Somit liegt ausschließlich Physisorp-

tion vor. Die gute Performance von MOFs hinsichtlich Gasadsorption basiert auf schneller Adsorptionskinetik und vollständiger Reversibilität, die z.B. bei Metallhydriden oder komplexierten Hydriden nicht auftreten. Der Nachteil hingegen ist, dass die Adsorptionseenthalpie für Physisorption sehr gering ist, was dazu führt, dass die Gasspeicherung bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt werden muss.^[162]

Die Speicherung von Gasen wird aus mehreren Gründen untersucht. Einerseits werden MOFs als vielversprechende Materialien hinsichtlich der Speicherung von Energieträgern gehandelt, da einige Vertreter dieser Verbindungsklasse spezielle Eigenschaften, wie hohe Oberfläche, hohe Gerüstflexibilität und starke Bindungsstellen für Gasadsorption aufweisen, die die Kapazität zur Speicherung von Wasserstoff oder Methan erhöhen.^[38,163,164] Deshalb wird nach Materialien geforscht, die auch bei Raumtemperatur die Physisorption von Gasmolekülen wie z.B. Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ermöglichen.^[165,166] Derartige Materialien könnten als Zwischenspeicher für Energieträger verwendet werden. Andererseits wird auch die Speicherung von industriellen und anthropogenen Abgasen wie z.B. Kohlenstoffdioxid^[156,167] und/oder Fluorchlorkohlenwasserstoffen^[168,169] im Hinblick auf den Klimaschutz erforscht. Dabei sind neben der Affinität des Materials bezüglich der Adsorption dieser Gase natürlich auch das Porenvolumen und die Dichte des Materials, aber auch die Desorptionseigenschaften von großer Wichtigkeit. Für die Speichermedien von Energieträgern ist es essentiell, dass das gespeicherte Gas auch wieder möglichst vollständig und ohne größere Druckschwankungen abgegeben werden kann. Bei der Reinigung von Abgasen ist hingegen eine festere Bindung des entsprechenden Gases in den Poren von großem Nutzen, da die Freisetzung des Gases erst bei einem Regenerationsverfahren erfolgen sollte.

Im Fall der Kohlenstoffdioxid-Speicherung kann eine weitere besondere Eigenschaft von MOFs ausgenutzt werden. Da CO₂ bereits bei -78 °C (195 K) sublimiert, können Sorptionsisothermen von CO₂ bis zu einem Partialdruck von 1 bar nur oberhalb dieser Temperatur aufgenommen werden. Da es sich bei vielen MOFs um mikroporöse Materialien mit sehr kleinen Porendurchmessern handelt, ist die Diffusion des Probegases für die Einstellung des Sorptionsgleichgewichts von großer Bedeutung. Die Diffusion der Gasmoleküle in die engen Kanäle des MOFs ist dabei von der Adsorptionstemperatur abhängig. Im Vergleich zu Argon- oder Stickstoffsorptionsisothermen, die bei 87 oder 77 K aufgenommen werden liegt die Adsorptionstemperatur von Kohlenstoffdioxid bei deutlich höheren Werten (zwischen 195 und 298 K). Folglich können die Kohlenstoff-

dioxidmoleküle aufgrund der höheren Brown'schen Molekularbewegung schneller in die Poren des Netzwerks eindringen und an den Wänden der Kanäle adsorbiert werden. Zusätzlich wirkt sich die höhere Adsorptionstemperatur auch auf die Flexibilität des Netzwerks aus, weshalb Strukturen, die nach dem Evakuieren als kollabierte Netzwerke vorliegen, bei höheren Temperaturen leichter mit Kohlenstoffdioxid gefüllt werden können. Daher werden oftmals Isothermen mit Kohlenstoffdioxid aufgenommen um mikroporöse Netzwerke mit Poren kleiner als 7 Å zu untersuchen.^[170] Für die Speicherung von Kohlenstoffdioxid bedeutet dies, dass der Stofftransport des zu speichernden Gases deutlich schneller verläuft, als bei anderen Gasen.

Anstelle von Physisorption kann auch Chemisorption der Probemoleküle eine Rolle spielen. Die Funktionsweise solcher Absorber basiert auf der Koordination von Gasen an offene Metallzentren der Gerüststruktur^[168] oder auf der Funktionalisierung der organischen Liganden^[171], die Gasmoleküle durch chemische Reaktionen binden können. Dabei können Liganden mit entsprechenden Funktionalitäten direkt zur MOF-Synthese eingesetzt werden, oder die bereits in das MOF integrierten Liganden nachträglich chemisch modifiziert werden.^[80] Somit ergeben sich unzählige Möglichkeiten, Absorbermaterialien herzustellen und auf jegliche Anwendungen maßzuschneidern.

Des Weiteren können die porösen MOFs aufgrund ihrer einzigartigen Sorptionseigenschaften auch zur Gasfiltration verwendet werden. Der Einsatz von MOF-Membranen mit unterschiedlichen Porendurchmessern ermöglicht die einfache Separation durch Größenausschluss, aber auch durch unterschiedlich starke Physisorption im MOF. Dabei werden gleich große oder annähernd gleich große Gasmoleküle aufgrund der Sorptionseigenschaften des MOFs getrennt indem eine Spezies in den Poren des MOFs angereichert wird während die zweite Spezies weniger stark mit dem MOF interagiert. Somit können MOFs z.B. zur Trennung von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid verwendet werden. Aber auch andere wichtige Trennungsanwendungen wie z. B. die Separation von Kohlenstoffdioxid und Methan wurden bereits ausgiebig untersucht.^[154,172,173] Durch die unzähligen Möglichkeiten der Modifikation können daher auch für diese Anwendung Membranmaterialien mit vielfältigen Eigenschaften ausgestattet werden.

Zusätzlich gibt es auch die Möglichkeit des sogenannten Quanten-Siebens („*quantum sieving*“).^[174,175] Eine bislang außergewöhnliche Art der Stofftrennung stellt die Isotopentrennung dar. Die Trennung von Gasisotopen ist, aufgrund der geringen Massendifferenz und gleichem chemischen Verhalten sehr aufwendig und demnach äußerst kost-

spiegelig. Durch den Einsatz von geeigneten MOF-Materialien könnten derartige Isotopentrennungen jedoch in Zukunft stark vereinfacht werden. Ein prominentes Beispiel für ein solches Material, das die Separation von Wasserstoff und Deuterium ermöglicht, ist MFU-4l.^[176]

Durch die Entfernung des Lösungsmittels können in vielen SBUs freie Metallzentren generiert werden. Derartige Verbindungen können nicht nur für die Gassorption und -filtration sondern auch für andere Anwendungen genutzt werden. Beispielsweise in der Katalyse sind freie Bindungsstellen an Metallzentren essentiell. Daher liegt es nahe, auch die katalytischen Eigenschaften von MOFs genauer zu untersuchen. Eine katalytische Reaktion liegt vor, wenn ein Stoff, der Katalysator, eine Reaktion von einem oder mehreren Molekülen begünstigt, dabei jedoch selbst nicht verbraucht wird. Bei der homogenen Katalyse ist der Katalysator, zumeist ein Metall-organischer Übergangsmetallkomplex, im Reaktionsmedium homogen gelöst und die Reaktanten werden durch Ligandenaustausch an die Metallzentren des Katalysators koordiniert. Durch die Nähe der Liganden zu einander und die Aktivierung durch die Bindung an das Metallzentrum können diese Liganden miteinander reagieren. Das Reaktionsprodukt wird durch Ligandenaustausch freigesetzt und der Katalysezyklus beginnt von vorne. Diese Art der Katalysatoren begünstigt, aufgrund der definierten Koordinationsumgebung der Metallzentren, komplexe enantioselektive Reaktionen mit hohen Ausbeuten.^[177-179]

Bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator in fester Form vor und somit nicht in der gleichen Phase wie das gasförmige oder flüssige Reaktionsgemisch. Die aktiven Zentren von heterogenen Katalysatoren bestehen entweder aus Metallen, Metalloxiden, Festkörpersäuren oder Metallzentren und -clustern, die auf der Oberfläche von porösen Trägermaterialien verankert sind. Heterogen katalysierte Prozesse zeichnen sich dadurch aus, dass die Katalysatoren, die meist aus teuren Edelmetallen hergestellt werden, nach der Reaktion restlos vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden können.^[180] Der Nachteil an diesen Prozessen ist jedoch, dass sterisch anspruchsvolle Reaktionen nicht mit heterogenen Katalysatoren durchgeführt werden können.

MOFs stellen in diesem Kontext einen Kompromiss dar, da sie die Vorteile der homogenen und der heterogenen Katalyse vereinen. Die Situation an den Metallzentren kann durch spektroskopische und kristallographische Methoden lückenlos aufgeklärt werden. Durch Entfernung von Lösungsmittelmolekülen besteht die Möglichkeit, freie Koordinationsstellen an den Metallzentren zu generieren. Im Fall von HKUST-1 oder Cu(I)-

MFU-4l kann beispielsweise eine freie Koordinationsstelle generiert werden. An jeder freien Koordinationsstelle kann anschließend ein Reaktant gebunden werden. Daher sind MOF-Strukturen für die Anwendung in der Katalyse begünstigt, in denen mehrere offene Koordinationsstellen an einem Metallzentrum erzeugt werden können. Durch die Entwicklung neuartiger SBUs könnten die aktiven Zentren von bekannten homogenen Katalysatoren nachempfunden und in MOFs eingebunden werden und demnach auch komplexere chemische Reaktionen an diesen Zentren katalysiert werden. MOFs stellen daher, aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften ein Bindeglied zwischen heterogenen und homogenen Katalysatoren dar.^[181,182]

Die besonderen Eigenschaften von MOFs können aber auch auf einem völlig anderen Anwendungsgebiet genutzt werden. Durch die justierbaren Porengrößen stellen MOFs einen aussichtsreichen Kandidaten für den Wirkstofftransport in der Krebstherapie dar. Krebsgewebe weist einen deutlich geringeren pH-Wert als gesundes Gewebe auf, wodurch MOFs, aufgrund ihrer Säureempfindlichkeit, als Wirkstoffträger in Frage kommen. Dafür könnten Pharmazeutika in die MOF-Pore eingelagert und in die Blutbahn injiziert werden. Durch Coating mit einer Lipidschicht können MOF-Nanopartikel leicht durch Zellmembranen diffundieren und so zum gewünschten Einsatzort transportiert werden.^[81] Erreicht ein derartig beschichtetes MOF eine Krebszelle, zersetzt sich das MOF, aufgrund des niedrigen pH-Werts des erkrankten Gewebes, und setzt somit den Wirkstoff ausschließlich an der betroffenen Stelle im Körper frei. Somit ist eine deutlich geringere Menge an Wirkstoff zur Bekämpfung der Krankheit oder der Linderung der Symptome nötig. Neben der Anwendung als reines Trägermaterial wird auch der Ansatz verfolgt, die Metallionen des MOFs als Wirksubstanz zu verwenden. Erste in-vitro Tests ergaben, dass Fe^{III} -MOFs aufgrund der oxidativen Wirkung der Fe^{III} -Zentren auch ohne eingelagerten Wirkstoff zur Krebstherapie verwendet werden könnten. Die Oxidationskraft von Fe^{III} -Ionen reicht demnach aus, Krebszellen nachhaltig zu beschädigen und abzutöten.^[183]

Eine weitere vieldiskutierte Anwendung ist die Verwendung von MOFs in der Sensorik. Dabei liegt ein Hauptaugenmerk auf der Gassensorik, da kleine Gasmoleküle in die Poren eindringen und durch unterschiedliche Prinzipien detektiert werden können. In diesem Zusammenhang ist es oftmals von großer Wichtigkeit die Gerüststrukturen in dünnen Filmen auf ein Trägermaterial aufwachsen zu lassen. Diese auf Oberflächen veran-

kerten MOFs werden auch als SURMOFs^[184,185] (*surface-anchored metal organic frameworks*) bezeichnet.

Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten das MOF aufwachsen zu lassen. Je nach Beschaffenheit des Substrats ist es nötig, eine Vorbehandlung z.B. durch Ätzen oder Oxidation durchzuführen. Alternativ oder zusätzlich kann die Oberfläche mit funktionellen Gruppen ausgestattet werden, um die SBUs an der Oberfläche zu verankern. Außerdem konnte gezeigt werden, dass mittels Plasmapolymersation geeignete Bedingungen geschaffen werden konnten, um MFU-4 selektiv auf definierte Bereiche einer Glasoberfläche Aufwachsen zu lassen. Die Verwendung von MOFs als Sensoren basiert auf den vielfältigen Möglichkeiten der Signalübertragung. Die Signalübertragung kann durch Änderungen der Masse, oder durch Änderungen der optischen, akustischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften des MOFs stattfinden.^[186]

Um als Sensormaterial zu wirken, müssen die MOFs aber nicht nur die Möglichkeit der Signalübertragung bereitstellen, sondern auch spezifische Rezeptoren, die nur mit bestimmten Probemolekülen oder funktionellen Gruppen wechselwirken. Durch die unzähligen Möglichkeiten der Funktionalisierung können MOFs perfekt auf die gewünschten Eigenschaften abgestimmt werden. Die einfachste Möglichkeit, MOFs als Sensormaterialien zu verwenden, sind die optischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Bei näherer Betrachtung könnten MOFs als polymerisierte Metallkomplexe angesehen werden. Daher sind diese Verbindungen sehr sensibel für Änderungen der Elektronensituation am Metallzentrum. Durch einen Ligandenaustausch können bereits starke Farbwechsel, wie aus der klassischen Komplexchemie bekannt, auftreten. Wird hingegen ein organisches Chromophor, beispielsweise durch Funktionalisierung des Liganden, in die Gerüststruktur eingebaut, ist die Solvatochromie des Farbstoffes der Grund für die Änderung der Farbe. In diesem Fall hat meist die Polarität des Lösungsmittels einen direkten Einfluss auf die Verschiebung des Anregungsmaximums.^[82] Durch die Implementierung von spektroskopischen Methoden können diese Farbumschläge in ein messbares Signal umgewandelt und ausgewertet werden. Ein Beispiel für dieses Verhalten eines MOFs ist in **Abbildung 2.6** gezeigt.

Eine weitere optische Sensormethode ist die Untersuchung der Photolumineszenz mittels Fluoreszenzspektroskopie.^[187,188] Dabei können, aufgrund des besonderen Sorptionsverhaltens, Nachweisgrenzen von wenigen Molekülen erreicht werden. Neben den Lumineszenzeigenschaften ist auch die Porengröße der MOFs von Bedeutung, da diese

frei einstellbar ist und somit auch zusätzlich die Molekülgröße des Analyten eine Rolle spielt.^[187] Eine Besonderheit stellt die Fluoreszenzlöschung von Explosivstoffen dar. Bei Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Einlagerung von organischen Molekülen mit Nitrogruppen eine starke Fluoreszenzlöschung bei MOFs erzeugt, bei einer sehr kurzen Expositionsdauer. Bereits nach einer Kontaktzeit von wenigen Sekunden ist eine starke Fluoreszenzlöschung messbar. Somit sind MOFs als potentielle Sensormaterialien für die Detektion von Sprengstoffen denkbar.^[83,189]

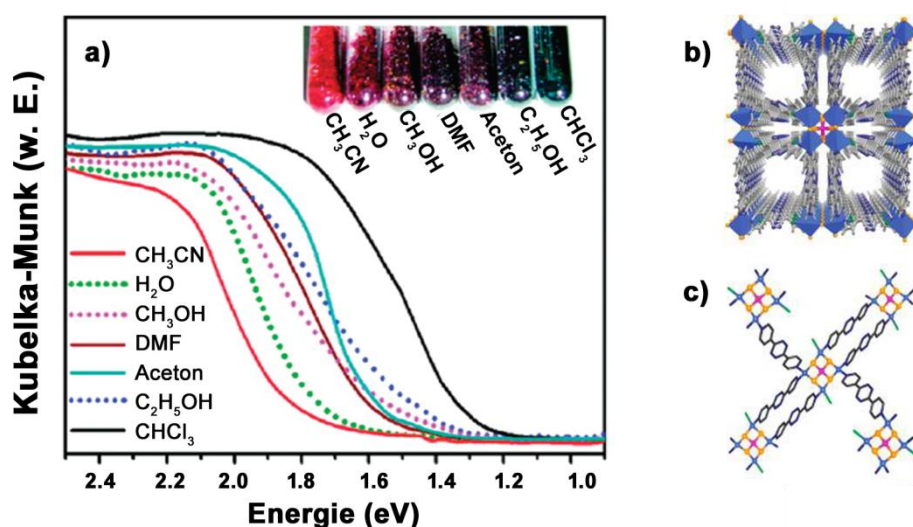


Abbildung 2.6: a) Solvatochromie von $[(WS_4Cu_4)I_2 (dptz)_3]$. Durch Lösungsmittelaustausch verschiebt sich die Anregungsenergie des Spektrums des MOFs; b und c) Struktur und Strukturausschnitt von $[(WS_4Cu_4)I_2 (dptz)_3]$. Abbildungen leicht verändert übernommen.^[190]

Anstelle der Untersuchung spezifischer Eigenschaften kann für weniger komplexe Anwendungen auch die Massenzunahme des MOFs durch Adsorption von Analytmolekülen ausgewertet werden. Diese Sensoren sind jedoch nicht sehr selektiv, da keine Information über die Molekülsorte erhalten werden kann. Dieser Ansatz wird bei der Verwendung von MOFs in einer Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) verfolgt.^[191] Dafür wird die Oberfläche des Quarzkristalls mit dem MOF funktionalisiert. Die Sorption oder Desorption der Analytmoleküle, also die Massenzunahme oder Massenabnahme (Nachweisgrenze ~ 1 ng), kann mit der Verschiebung der Frequenz der Schwingung des Quarzkristalls korreliert werden. Somit stellt das Konzept von MOF@QCM ein einta-

ches Sensorsystem zur Bestimmung von relativer Luftfeuchtigkeit dar, da das verwendete MOF HKUST-1 dafür bekannt ist Wassermoleküle unter Strukturerhalt reversibel zu binden.^[192,193]

Diese Eigenschaften von aktiviertem HKUST-1 können auch dafür benutzt werden, um auf einem piezoelektrischen Substrat mittels akustischer Oberflächenwellen (*surface acoustic waves*, SAW) die Massenzunahme bei der Aufnahme von Wassermolekülen oder anderer flüchtiger organischer Substanzen, wie Ethanol oder Methanol zu verfolgen.^[194] Dabei werden die Eigenschaften von akustischen Oberflächenwellen mit den Eigenschaften von MOFs kombiniert um sehr sensitive Sensormaterialien zu erhalten. Durch Anbindung eines Sensormaterials auf dem piezoelektrischen SAW-Chip interagiert die Oberflächenwelle nicht mehr nur mit dem Substrat, sondern auch mit den geträgerten Substanzen auf der Oberfläche. Das Messprinzip basiert auf der Aussendung und dem Empfang von Schallwellen, deren Frequenz sich durch Interaktion mit dem Sensormaterial ändert. Ähnlich wie bei der QCM korreliert die Frequenzänderung mit der Massenzunahme des Sensormaterials. Somit können auch minimale Massenänderungen, die beispielsweise durch die Adsorption von kleinen Molekülen hervorgerufen werden, bestimmt werden. Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Achim Wixforth erforscht seit mehreren Jahrzehnten akustische Oberflächenwellen und deren Eignung für Anwendungen in der Sensorik.^[195,196] Die Eindringtiefe der akustischen Oberflächenwelle liegt in etwa bei der einfachen Wellenlänge der SAW. Bei einer Frequenz von 300 MHz beträgt die Eindringtiefe der Welle also ca. 10 μm .^[196] Um bestmögliche Interaktion zwischen dem Substrat und dem Sensormaterial zu gewährleisten sollte die Schichtdicke des Sensormaterials daher weniger als 10 μm betragen.

In einer gemeinsamen Kooperation konnten bereits vielversprechende Ergebnisse erzielt werden. Durch die Untersuchungen von Paschke *et al.* konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß der Phasenverschiebung der SAW von MOF@SAW-Sensoren von der adsorbierten Gassorte abhängt.^[158] Durch ein einzigartiges Sensordesign ist es sogar möglich, ein Raster von verschiedenartigen Rezeptormaterialien mit der Oberflächenwelle zu analysieren.^[195] Wie oben beschrieben, können Oberflächen so funktionalisiert werden, dass MOFs gezielt auf definierten Bereichen einer Oberfläche abgeschieden werden können. Werden nun unterschiedliche MOFs auf einem SAW-Chip abgeschieden, können diese mit der Oberflächenwelle ausgelesen werden. Folglich wäre dadurch ein multiparametrischer Sensor zugänglich, der selektiv unterschiedliche Gase, ähnlich einer

künstlichen Nase, detektieren kann. Ähnliche SAW-Sensoren wurden bereits mit Zeolithen als Sensormaterial getestet.^[195]

Durch die Verwendung eines Piezoelektrikums als Trägersubstanz erzeugt die akustische Oberflächenwelle nicht nur den mechanischen Anteil des Messsignals, also die Massenänderung, sondern auch einen elektromagnetischen Anteil. Dieser Effekt basiert auf der Erzeugung von mikroskopischen Dipolen bei der Verformung des piezoelektrischen Materials. Diese Dipole erzeugen ein elektrisches Feld, das sich wellenförmig mit der Oberflächenwelle ausbreitet. Trifft dieses elektrische Feld auf ein Material mit moderater Ladungsträgermobilität, so bewegen sich die Ladungsträger im Sensormaterial.^[197,198] Da die Bewegung von Ladungsträgern Energie benötigt, wird im Gegenzug das elektrische Feld der akustischen Oberfläche abgeschwächt und der elektromagnetische Anteil der Welle gedämpft.^[196] Ändert sich die Leitfähigkeit des MOFs, durch Adsorption von Gasmolekülen kann durch eine speziell entwickelte Sensorgeometrie neben der Massenzunahme auch die Änderung der Leitfähigkeit der Wirtstruktur bestimmt werden. In Kombination mit der bekannten zweidimensionalen Sensorgeometrie^[195] ergibt sich ein völlig neuartiges Konzept eines multiparametrischen Sensors, der zusätzlich zur Massenänderung der einzelnen Domänen einen zweiten Parameter, die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, in ein messbares Signal umwandeln könnte. Weitere Untersuchungen müssten dann zeigen, ob durch geschickte Platzierung der MOFs auf dem Chip, Gase durch ihre unterschiedlichen Sorptionseigenschaften in den einzelnen MOFs eindeutig zu bestimmen sind. Im Rahmen eines Projektes des SPP 1928 COORNETs der DFG sollen derartige Sensormaterialien entwickelt, auf Sensor-Chips aufgebracht und getestet werden.^[199]

2.3 Entwicklung von elektrisch leitfähigen MOFs

Die Entwicklung neuartiger Gerüststrukturen ist in den vergangenen Jahrzehnten stark vorangetrieben worden. Die Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen mit verschiedenen Metallzentren und unzähligen Liganden ermöglichte die Weiterentwicklung hin zu neuartigen, funktionellen Materialien. In den vergangenen Jahren rückten MOF Materialien, die eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen immer mehr in den Fokus der Forschung. Potentielle Anwendungen von elektrisch leitfähigen MOFs sind in energiebezogenen Anwendungen wie z.B. der Energiespeicherung, Energieumwandlung aber auch in der Sensorik zu finden. Im vorherigen Abschnitt wurde erläutert, wie sich durch die

Verwendung von elektrisch leitfähigen MOFs vielversprechende Möglichkeiten für MOF@SAW-Sensoranwendungen eröffnen würden. Es sind aber auch weniger komplexe Sensorsysteme denkbar, bei denen z. B. die Adsorption bestimmter Gasmoleküle zu einem elektrischen Signal führen kann.

Für die Energiespeicherung sind Materialien von Relevanz, die sowohl gute Elektronen- als auch gute Kationenleitfähigkeit aufweisen, um die negative Ladung der Elektronen auszugleichen. Dieses Konzept ist aus den heutigen Batterieanwendungen wie dem Lithium-Ionen-Akkumulator bekannt. In **Abbildung 2.7** ist eine schematische Darstellung des Lithium-Ionen-Akkumulators gezeigt. Er ist aus zwei Halbzellen aufgebaut, die durch einen Separator getrennt sind um direkten Kontakt zwischen den Elektroden zu vermeiden. Die eine Halbzelle beinhaltet eine Lithium-Metalloxid-Verbindung, die andere eine poröse Graphitstruktur. Beide Halbzellen sind mit nicht-wässriger Elektrolytlösung gefüllt um den Transport der Lithium-Ionen von der einen Halbzelle durch den Separator in die andere Halbzelle zu ermöglichen. Beim Ladevorgang nimmt die Graphitstruktur Elektronen aus einer externen Stromquelle auf. Der Ladungsausgleich an der negativen Elektrode findet statt indem Lithium-Ionen zwischen diese Graphitschichten intercaliert werden. An der positiven Elektrode entsteht durch die Abgabe der Lithium-Ionen negative Ladung, die in das externe Stromnetz abfließt. Beim Entladen fließen die Elektronen von der negativen Elektrode durch den Stromkreis zur positiven Elektrode in das Metalloxid. Die Lithium-Ionen verlassen die Interkalationsverbindung, wandern durch den Separator und lagern sich wieder in der zurückgebliebenen Metalloxidverbindung ein.

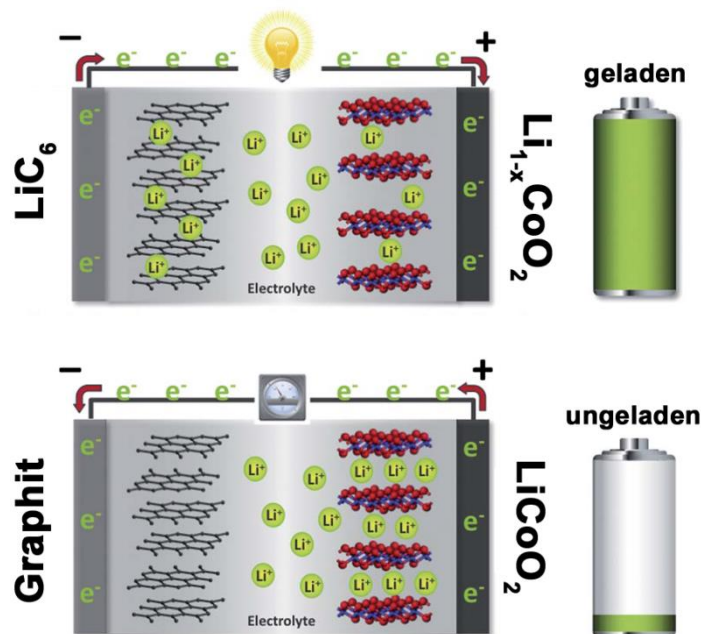


Abbildung 2.7: Funktionsprinzip des Lithium-Ionen-Akkumulators. Oben: Geladener Zustand des Akkumulators. Unten: Entladener Zustand des Akkumulators. Abbildung leicht verändert übernommen aus ^[200].

Auf der Suche nach Batteriematerialien mit immer höherer Kapazität stößt der Lithium-Ionen-Akkumulator, aufgrund der begrenzten Elektronenaufnahmekapazität des Graphits, an seine Grenzen. Der Energieverbrauch der zu versorgenden mobilen Geräte steigt stetig an. Hinsichtlich der aufkeimenden Elektromobilität sind die Anforderungen an neue Batteriematerialien zusätzlich gestiegen. Im Hinblick auf diesen steigenden Energiebedarf mobiler Anwendungen stellen poröse Materialien mit hoher Elektronen- und Ionenleitfähigkeit eine mögliche Alternative dar, die es zu entwickeln gilt.

Erste poröse Gerüstverbindungen wurden daher auf ihre Eigenschaften für diese Anwendungen untersucht und konnten vielversprechende Ergebnisse liefern.^[201] Dabei konnten sich insbesondere die eisenhaltigen Vertreter der MIL-53-Struktur auszeichnen. Auch nach 50 Lade- und Entladezyklen weist MIL-53(Fe) eine Elektrodenkapazität von 65 mAh g^{-1} auf.^[148] Durch Einlagerung von redoxaktiven Benzochinonmolekülen in die Poren des Netzwerks konnte die Elektrodenkapazität sogar auf 93 mAh g^{-1} gesteigert werden, wobei die Zersetzung des Benzochinons rasch zu einer Verringerung der Elektrodenkapazität auf den Ausgangswert führt.^[202] Für den Akkumulator eines Mobiltelefons mit 3000 mAh würden also ca. 46 g des Elektrodenmaterials ausreichen. Gängige

Elektrodenmaterialien weisen aktuell Kapazitäten zwischen 100 und 200 mAh g⁻¹ auf.^[203] Somit könnten redoxaktive MOFs schon bald als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionenbatterien eingesetzt werden. Um als Elektrodenmaterial zu fungieren muss die poröse Struktur zusätzlich zur Ionenleitfähigkeit auch Elektronenleitfähigkeit aufweisen, da die negative Gegenladung zu den Lithium-Kationen in den Poren, über das gesamte Gerüst des Elektrodenmaterials verteilt werden muss. Ist dies nicht möglich, so wäre die Folge die elektrochemische Zersetzung des Elektrodenmaterials.

Für den Ladungstransport in einem MOF gibt es zwei verschiedene Mechanismen. Beim sogenannten „Through-Bond“-Mechanismus werden Ladungsträger über die Bindungen zwischen den Gerüstatomen transportiert. Beim „Through-Space“-Mechanismus werden die Ladungsträger hingegen durch den freien Raum transportiert.^[41] Der Ladungstransport über den „Through-Bond“-Mechanismus setzt voraus, dass die passende Symmetrie und eine geeignete räumliche und energetische Überlappung der Orbitale des Metallzentrums und der organischen Liganden vorliegen. Für die energetische Überlappung der Orbitale ist es essentiell, dass die Metallorbitale und die Orbitale der koordinierten Heteroatome äquivalente Orbitalenergien aufweisen, um eine hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten. Dies ist der Fall wenn am Liganden und am Metallzentrum gleiche Redoxpotentiale vorliegen und somit starke Kopplung einen zusätzlichen Weg für den Ladungstransport ermöglicht.^[204] Demzufolge liegt die Leitfähigkeit von Metalloxiden deutlich unterhalb der Leitfähigkeit von Metallsulfiden. Dieser Sachverhalt konnte anhand von halbleitenden Polymeren mit Metallsulfid-Ketten belegt werden und ist auch auf MOFs übertragbar. Vereinfacht kann die energetische Überlappung durch den Vergleich der Elektronegativitäten der Metalle und der Heteroatome vorhergesagt werden.^[41,205] Nach der Pauling-Skala weist Sauerstoff einen Wert für die Elektronegativität von 3.44 und Schwefel einen Wert von 2.58 auf. Die Elektronegativität von Stickstoff liegt mit 3.04 in der Mitte zwischen den beiden Chalkogenen.^[11] Da die Elektronegativität aller Metalle kleiner ist, als die von Schwefel sollten aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz (M-S)_∞-Ketten die höchste elektrische Leitfähigkeit aufweisen, gefolgt von (M-N)_∞-Ketten und (M-O)_∞-Ketten.

Das erste MOF, bei dem nennenswerte Leitfähigkeit bestimmt werden konnte ist Cu[Cu(pdt)₂] (pdt = 2,3-Pyrazindithiol). Die elektrische Leitfähigkeit dieses Materials beträgt ca. 6 · 10⁻⁴ S cm⁻¹, wobei jedoch erwähnt werden muss, dass die Poren dieses Materials durch die Entfernung des Lösungsmittels kollabieren.^[206] Durch den Aus-

tausch der Hälfte aller Kupferzentren gegen Nickelatome wird die Struktur stabilisiert, sodass eine permanente Porosität nachzuweisen ist. Die Leitfähigkeit des resultierenden MOFs Cu[Ni(pdt)₂] ist jedoch mit $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ deutlich geringer.^[207] Dieses Beispiel soll die Problematik bei der Entwicklung von elektrisch leitfähigen MOFs demonstrieren. Zumeist ist die elektrische Leitfähigkeit von MOFs sehr gering, die Porosität hingegen relativ groß. Nicht-poröse Festkörper weisen hingegen oft eine hohe Leitfähigkeit auf. MOFs, die sowohl eine hohe Porosität, als auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sind jedoch sehr selten.

Im Fall des permanent porösen Cu[Ni(pdt)₂] konnte die elektrische Leitfähigkeit sogar deutlich gesteigert werden, indem das MOF bei 50 °C mit Iod-Dämpfen behandelt wurde ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$).^[207] Durch die partielle Oxidation der [Ni(pdt)₂]²⁻-Einheit konnte gezeigt werden, dass redoxaktive Spezies in MOFs die Leitfähigkeit erhöhen können, ähnlich der Dotierung in Halbleitern.

Eine Strategie zur Erzeugung von elektrischer Leitfähigkeit in porösen Koordinationspolymeren setzt auf die Integration von ein- oder zweidimensionalen anorganischen Ketten oder Schichten in das PCP. Dabei bilden die Metallzentren und die Heteroatome des organischen Liganden ausgedehnte strukturelle Ausschnitte des Bulk-Materials von Metalloxiden, Metallnitriden oder Metallsulfiden nach. Ein bekanntes Beispiel eines elektrisch leitfähigen MOFs mit unendlich langen Metalloxidketten ist CPO-27 oder MOF-74. In diesem MOF dient 2,5-Dihydroxybenzo-1,4-dicarbonsäure (DOBDC) als Ligand zwischen Mn^{II}- oder Fe^{II}-Zentren. Die elektrische Leitfähigkeit von Mn₂(DOBDC) beträgt $3.9 \cdot 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$. Durch die Verwendung von Fe^{II} kann die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung auf $3.2 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, also um den Faktor 10^6 , erhöht werden.^[99] Der Grund für diese extreme Steigerung der Leitfähigkeit liegt darin, dass die d⁵ high-Spin Mn^{II}-Zentren im Gegensatz zu den d⁶ high-Spin Fe^{II}-Zentren keine schwach gebundenen β-Spins aufweisen.^[208] Durch Austausch der Hydroxylgruppen gegen Thiolgruppen konnte gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit sowohl im Fall der Eisen- als auch im Fall der Manganverbindung in etwa um den Faktor 10 ansteigt.^[99] Die elektrischen Leitfähigkeiten von Mn₂(DSBDC) und Fe₂(DSBDC) betragen $2.5 \cdot 10^{-12}$ und $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Der Abstand von Valenzband und Leitungsband beträgt für Fe₂(DSBDC) in etwa 100 meV. Dieser geringe Abstand zwischen den beiden Bändern deutet darauf hin, dass definierte, lokalisierte Orbitale anstelle von delokalisierten Bändern vorliegen. Dieses Verhalten ist typisch für MOFs und eine Vorausset-

zung für einen Ladungstransport durch Hüpf-Leitung („*Hopping charge transport*“).^[41,209]

Eine weitere Verbindung mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ist MET-3. Diese Verbindung besteht aus Fe^{II} -Ionen und zwei 1,2,3-Triazolot-Liganden.^[210] Die Leitfähigkeit dieser Verbindung beträgt $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, wohingegen alle weiteren Metalltriazolate mit zweiwertigen Metallen ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Cd}$)^[210,211] scheinbar nicht auf ihre elektrische Leitfähigkeiten untersucht wurden, oder keine derartigen Eigenschaften aufweisen. Offensichtlich ist jedoch, dass sich Fe^{II} -Ionen sehr gut eignen, Metall-organische Netzwerke mit hoher elektrischer Leitfähigkeit zu erzeugen.^[41]

Eine weitere Möglichkeit die elektrische Leitfähigkeit von MOFs zu steigern ist die Einlagerung von Gastmolekülen. Das prominenteste Beispiel ist die Einlagerung von Tetracyanochinodimethan (TCNQ) in HKUST-1. Dabei binden die Cyanogruppen an die freien Bindungsstellen der Kupfer-Paddle-Wheel-Einheiten und überbrücken diese. Anhand des Bildausschnittes in **Abbildung 2.8** wird deutlich, wie die leitfähigen Bahnen zwischen den SBUs des MOFs aufgebaut werden. Durch die Koordination von TCNQ an die Kupferzentren von HKUST-1 entsteht eine minimale Energiedifferenz zwischen dem HOMO von HKUST-1 und dem LUMO der TCNQ-Moleküle.

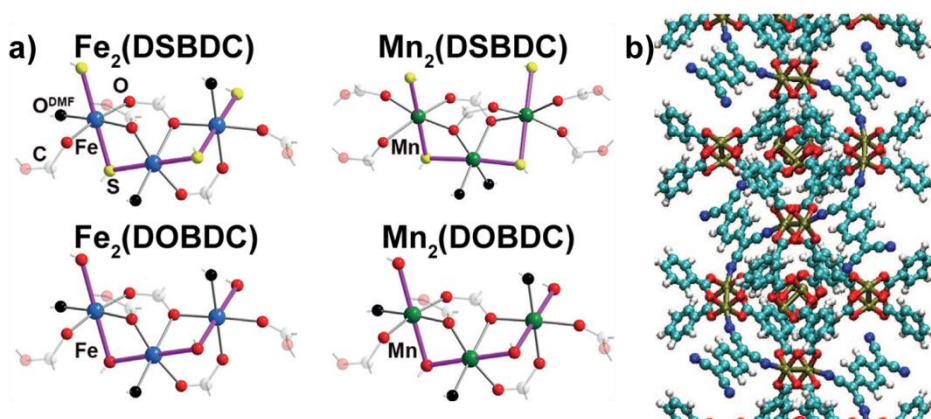


Abbildung 2.8: a) Strukturausschnitte der leitfähigen MOFs $\text{M}_2(\text{DSBDC})$, $\text{M}_2(\text{DOBDC})$. Die Bindungen, die die Leitungskanäle bilden sind in violett eingezeichnet. b) Der Strukturausschnitt von TCNQ@HKUST-1 zeigt den Weg des Ladungstransports auf. Abbildungen leicht verändert übernommen.^[99,212]

Dadurch kommt es zu einem partiellen Ladungstransport von $0.3\text{-}0.4 \text{ e}^-$ vom Metall zum Liganden („Charge-Transfer“), der mittels Raman Spektroskopie nachgewiesen werden

konnte.^[212] Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Beladung der Poren mit TCNQ die Porosität stark beeinträchtigt. Durch die Beladung mit je einem Molekül TCNQ pro Pore konnte neben der sehr hohen Leitfähigkeit von $7 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ auch die Porosität des MOFs erhalten werden, wenngleich sich dadurch der Wert der spezifischen Oberfläche von über $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf ca. $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ reduzierte.

Da in den meisten MOFs, die Elektronen nach dem „Through-Bond“-Mechanismus übertragen, entweder die Leitfähigkeit oder die Porosität stark limitiert sind wurde nach anderen Wegen gesucht um poröse Strukturen mit hoher Leitfähigkeit zu erzeugen. Beim „Through-Space“-Ladungstransport werden die Elektronen durch den freien Raum transportiert. Dies ist der Fall, wenn die delokalisierten Elektronen der organischen Linkermoleküle, die die SBUs verknüpfen so angeordnet sind, dass eine starke π - π -Wechselwirkung entsteht. Durch dieses sogenannte „ π -Stacking“ überlappen die Elektronenwolken der Linkermoleküle derart, dass ein Elektronentransfer ermöglicht wird. Ein bekanntes Beispiel für diesen Mechanismus ist die elektrische Leitfähigkeit von Graphit. Aufgrund seiner Eigenschaften wird Graphit als die metallische Konformation des Kohlenstoffs angesehen. Diese Eigenschaften zeigen sich durch metallischen Glanz, starke Lichtabsorption, hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe elektrische Leitfähigkeit. Dabei muss erwähnt werden, dass bei der elektrischen Leitfähigkeit von Graphit ein anisotropes Verhalten auftritt. Parallel zu den Graphitschichten, also entlang des delokalisierten Elektronensystems beträgt die Leitfähigkeit von Graphit $2.4 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$. Senkrecht zu den Schichten, also von einer Schicht zur darüber liegenden, ist dieser Wert um den Faktor 10^4 geringer. Zusätzlich steigt die Leitfähigkeit in dieser Richtung mit Temperaturerhöhung, was darauf hindeutet, dass in dieser Richtung die Halbleitereigenschaften von Graphit dominieren.^[11] Neben dem Graphit wurden auch verwandte Strukturen, die kovalenten organischen Netzwerke, auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht. Diese Substanzklasse eignet sich aufgrund der definierten kristallinen Strukturen und den oftmals ausladenden Bereichen mit aromatischen Bausteinen besonders um Elektronen von einer Schicht zur nächsten zu transportieren. Der Ladungstransport läuft dabei ebenfalls über die delokalisierten Elektronen und die Überlappung der entsprechenden Orbitale.^[213]

Ein ähnlicher Ansatz kann mit MOFs verfolgt werden, da viele Liganden über ein ausreichend großes System von delokalisierten Elektronen verfügen. Trotzdem gilt es zu unterscheiden, ob 2D-Schichtstrukturen oder 3D-Gerüstverbindungen vorliegen, da die

zweidimensionalen Schichten dieser Strukturen nur über van-der-Waals-Kräfte verbunden sind und deshalb zur Schichtablösung neigen. Demnach können mit diesen Strukturen keine so hohen Stabilitäten erzielt werden wie mit 3D-Gerüstverbindungen. Nichtsdestotrotz liefern beide Materialtypen beeindruckende Werte hinsichtlich der Porosität und der elektrischen Leitfähigkeit. *Narayan et al.* und *Park et al.* entwickelten 2012 bzw. 2015 ein dreidimensionales poröses MOF basierend auf Tetrathiofulvalentetrabenzoat-Liganden und Zink- bzw. Cobalt-, Mangan- und Cadmium-Zentren.^[214,215] Dabei überlappen die π -Orbitale der Tetrathiofulvalen-Einheiten und ermöglichen so elektrische Leitfähigkeit im Bereich zwischen $4.0 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ($\text{Zn}_2(\text{TTFTB})$) und $2.9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\text{Cd}_2(\text{TTFTB})$) in Abhängigkeit vom S-S-Abstand zwischen den helikalen Schichten der Liganden. Zur Verdeutlichung ist ein Ausschnitt dieser Struktur aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen in **Abbildung 2.9** gezeigt.

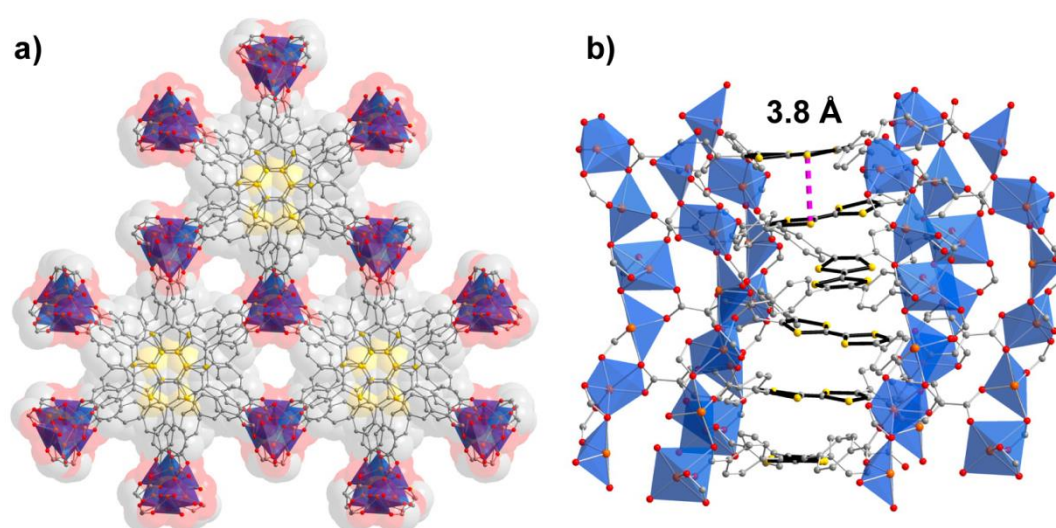


Abbildung 2.9: Darstellungen der Verbindung $\text{Cd}_2(\text{TTFTB})$ deren elektrische Leitfähigkeit durch die Überlappung der Schwefelorbitale erzeugt wird (vgl. b)). Abbildungen übernommen aus^[214].

Zusätzlich konnte mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen eine permanente Porosität von ca. $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für alle vier Strukturen ermittelt werden. Anhand der Abbildung wird jedoch deutlich, weshalb die elektrische Leitfähigkeit in diesen Materialien begrenzt ist. Die helikalen Domänen, in denen die Orbitale der Thiofulvalen-Einheiten überlappen, machen nur einen geringen Anteil in der Gesamtstruktur aus. Zudem liegen die Thio-

fulvalen-Einheiten nicht perfekt übereinander, weshalb auch die Überlappung der π -Orbitale nicht optimal ausgenutzt werden kann.

Um dieses Hindernis zu Umgehen orientierten sich mehrere Arbeitsgruppen an den porösen Schichtstrukturen der COFs. Resultat dieser Studien war es, dieses Konzept auf MOFs zu übertragen und Strukturen zu entwickeln, die im Vergleich zu den bisher vorgestellten Beispielen sehr hohe Leitfähigkeiten aufweisen. Zwei derartige Verbindungen sind in **Abbildung 2.10** dargestellt. Die Verbindung $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ besteht aus Nickelzentren, die von je zwei Thiolatgruppen koordiniert werden. Somit ergeben sich zweidimensionale Schichten, die ein sogenanntes Kagomé-Netz aufspannen. Durch Stapelung dieser Schichten überlappen die π -Orbitale der Liganden und ermöglichen so den Ladungstransfer. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt $1.60 \cdot 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ und liegt somit vier Dekaden über der elektrischen Leitfähigkeit von TCNQ@HKUST-1 .

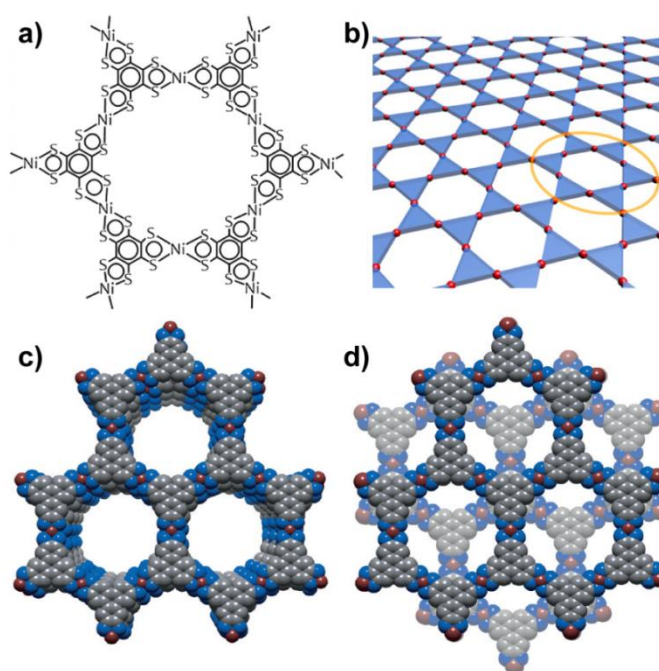


Abbildung 2.10: 2D-Nanoschichten von $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ (a, b) und $\text{M}_3(\text{HHTP})_2$ (c, d). Gestapelter (c) und versetzt gestapelter Aufbau (d) solcher Schichten führt zu guter bzw. schlechter Überlappung der π -Orbitale. Abbildungen übernommen aus ^[100] und ^[41].

Wie im Fall von COFs gibt es auch für 2D-Koordinationspolymere zwei unterschiedliche Arten der Schichtstapelung. Die planaren Schichten dieser Materialien liegen entweder gestapelt oder versetzt gestapelt übereinander. Im Fall von perfekt übereinander

gestapelten Schichten ist die Orbitalüberlappung maximal und somit auch die Wahrscheinlichkeit, Elektronen zwischen den Schichten zu transferieren, während in versetzt gestapelten Verbindungen die Hälfte der Ligandenorbitale nicht überlappen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Vertreter elektrisch leitfähiger MOFs weisen Leitfähigkeiten im Bereich zwischen 10^2 bis 10^{-12} S cm⁻¹ auf. Materialien mit Leitfähigkeiten in diesem Bereich sind eher Halbleitern als elektrischen Leitern zu zuordnen. In **Tabelle 2.2** sind die Werte der elektrischen Leitfähigkeit von ausgesuchten Metallen, Halbleitern und Isolatoren aufgeführt und mit den Werten einiger MOFs verglichen. Damit wird deutlich, dass der Bereich der aktuell untersuchten Verbindungen in etwa 14 Dekaden umfasst und von reinen Isolatoren über Halbleiter bis hin zu den Halbmetallen reicht.

Tabelle 2.2: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Leiter, Halbleiter und Isolatoren.

Element/Verbindung	Elektrische Leitfähigkeit (S cm ⁻¹) bei 300 K	Verbindungs-kategorie	Bandlücke (eV)
Palladium	$9.48 \cdot 10^{5[21]}$	Leiter	-
Gold	$4.52 \cdot 10^{5[21]}$	Leiter	-
Eisen	$1.03 \cdot 10^{5[21]}$	Leiter	-
Blei	$4.8 \cdot 10^{4[21]}$	Leiter	-
Antimon	$2.5 \cdot 10^{4[21]}$	Halbmetall	-
Galliumarsenid	$10^{-8[216]}$	Verbindungshalbleiter	$1.43^{[21]}$
Silicium	$\sim 1 \cdot 10^{-6[21]}$	Elementhalbleiter	$1.09^{[21]}$
Indigo	keine Angabe	Org. Halbleiter	$1.7^{[217]}$
Diamant	$\sim 10^{-16[218]}$	Isolator	$5.5^{[219]}$
Deionisiertes Wasser	$5.0 - 6.0 \cdot 10^{-8[220]}$	Isolator	-
Luft	$\sim 3-8 \cdot 10^{-17} [221]$	Isolator	-

2.3.1 Einführung in Halbleitermaterialien und molekulare Halbleitermaterialien

Um den Unterschied zwischen elektrischen Leitern, Isolatoren und Halbleitern zu erklären kann das Bändermodell zu Rate gezogen werden (**Abbildung 2.11**). Das Bändermodell basiert auf der Molekülorbital-Theorie, nach der sich Atomorbitale in bindende und antibindende Orbitale aufspalten. Im klassischen, unporösen Festkörper liegen viele Atome in direkter Nachbarschaft und treten daher in Wechselwirkung miteinander. Daher existieren viele entartete Zustände mit unterschiedlicher Energie. Dies gilt sowohl für die besetzten, als auch für die unbesetzten Zustände. Die besetzten Zustände bilden das sogenannte Valenzband, wohingegen die unbesetzten Zustände das Leitungsband bilden. Der höchste besetzte Zustand des Valenzbandes trägt den Namen Fermi-Niveau oder Fermikante E_F .

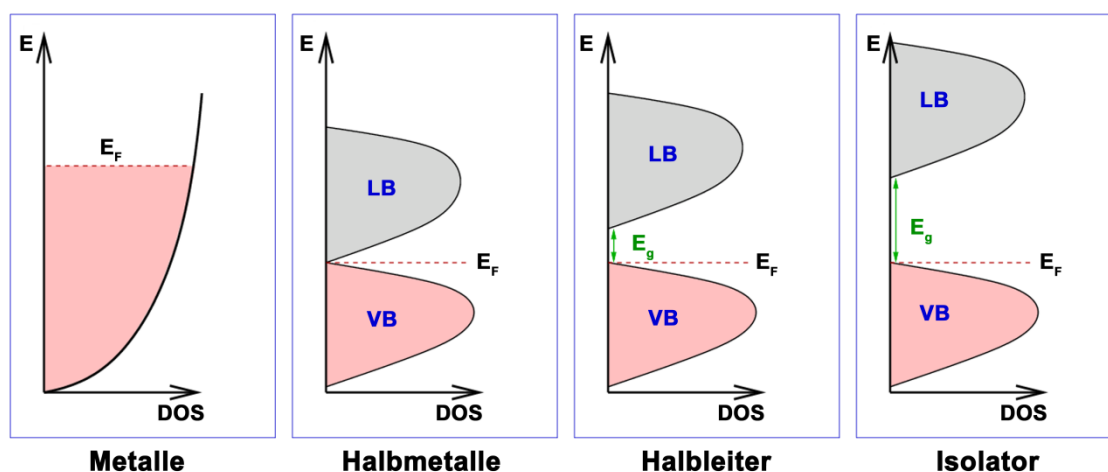


Abbildung 2.11: Darstellung der Zustandsdichten in unterschiedlichen Festkörpern bei 0 K. VB: Valenzband, LB: Leitungsband, E_F : Fermi-Niveau, E_g : Bandlücke. Abbildung leicht abgeändert übernommen aus ^[222].

In Metallen überlappen die beiden Bänder und somit ist ein Elektronentransfer zwischen den beiden Bändern möglich. Daher weisen alle Metalle elektrische Leitfähigkeiten im Bereich zwischen $1 \cdot 10^6$ und $1 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ auf.^[11] Bei Halbmetallen tritt eine, wenngleich sehr kleine, Trennung zwischen den höchsten besetzten Zuständen, analog zu den Molekülorbitalen (HOMO), und den tiefsten unbesetzten Zuständen, analog zu den Molekülorbitalen (LUMO), auf. Da das Valenzband und das Leitungsband von Halbmetallen noch sehr nahe beisammen liegen, ist die Leitfähigkeit dieser Materialien ähnlich hoch wie bei elektrischen Leitern. Liegen die besetzten Zustände deutlich tiefer als die unbe-

setzten Zustände spricht man von Halbleitern. Die Energiedifferenz zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband wird als Bandlücke E_g bezeichnet. Die Bandlücke liegt für Halbleiter zwischen 0.1 und 4 eV. Das bedeutet, dass Elektronen, die sich an der Fermikante im Valenzband befinden durch externe Anregung, beispielsweise durch Lichtabsorption oder durch thermische Anregung, in das Leitungsband transferiert werden können. Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitermaterialien liegt zwischen 10^4 und $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Bei Isolatoren ist die Bandlücke so groß, dass kein thermisch angeregter Elektronentransfer zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband stattfinden kann. Die Bandlücke von Isolatoren ist größer als 4 eV und die elektrische Leitfähigkeit ist immer kleiner als $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.

In kristallinen Halbleitern dominiert der Ladungstransport nach der Bändertheorie. Das bedeutet, dass durch äußere Anregung, wie z. B. Wärme oder Licht, Elektronen in das Leitungsband transferiert werden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit gesteigert wird. Die Anregungsdauer der Elektronen ist zeitlich begrenzt, so dass ein Gleichgewicht zwischen den Elektronen im Valenz- und im Leitungsband besteht. Durch das Entfernen der externen Energiequelle aus dem System fallen die Elektronen vom Leitungsband ins Valenzband zurück. Dieser Vorgang wird als Rekombination bezeichnet. Da bei diesem Prozess Energie frei wird, geht die Rekombination mit der Aussendung von elektromagnetischen Wellen, also Licht einher. Dieses Prinzip wird in lichtemittierenden Dioden (LEDs) zur Lichterzeugung genutzt.

Zusätzlich können Halbleiter mit direkter und indirekter Bandlücke unterschieden werden. Die Energiebänder der Halbleiter können als Materiewellen mit Wellenvektoren beschrieben werden. Liegen die Extremwerte der beiden Bänder in etwa auf Höhe eines ähnlichen Wellenvektors, liegt ein direkter Halbleiter vor. Um ein Elektron in einem direkten Halbleiter vom Valenz- ins Leitungsband zu transferieren oder umgekehrt, ist keine Änderung des Elektronenimpulses notwendig. Daher reicht eine Anregung mit einem masselosen Teilchen, einem Photon aus. Im Fall der indirekten Bandlücke liegt das Maximum des Valenzbandes nicht direkt unterhalb des Energieminimums des Leitungsbandes. Um diese indirekte Bandlücke zu überwinden, muss ein Elektron zusätzlich zum beteiligten Photon seinen Impuls ändern. Dies kann mittels einer Anregung durch ein Phonon, also einer Kristallschwingung, geschehen, wobei durch das Phonon der nötige Impuls beigesteuert wird.^[223]

Bei hochkristallinen Halbleitern mit größeren Bandlücken kann mittels Dotierung mit negativen und positiven Ladungen eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht werden. In diesen Fällen spricht man von Dotierungshalbleitern. Werden im Kristallgitter von Silicium wenige Atome (Dotierungsgrad ca. 10^{-7}) durch Elemente der 5. Hauptgruppe ersetzt, spricht man von n-Dotierung (n für negative Ladung). Dadurch liegt ein frei bewegliches Elektron im Kristallgitter vor, dessen Ladung durch eine positive Ladung am dotierten Atom ausgeglichen wird. Dieses freie Elektron liegt auf einem Energieniveau knapp unterhalb des Leitungsbandes und kann deshalb mit wenig Energieaufwand in das Leitungsband angeregt werden. Den umgekehrten Fall nennt man p-Dotierung. Dabei wird ein Halbleiter der 4. Hauptgruppe mit einem Element der 3. Hauptgruppe dotiert, wodurch ein sogenanntes Loch entsteht. Durch Elektronentransfer liegen eine negative Ladung am dotierten Atom und ein neues Loch mit positiver Ladung an einer anderen Stelle vor. Sowohl im n- als auch im p-Halbleiter erfolgt die Anregung der Ladungsträger meist aufgrund der Anregung durch Temperaturerhöhung. Durch die Dotierung wird die effektive Bandlücke verringert und die Elektronenmobilität, sowie die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Dies wird auch durch die Gleichung 2.1 deutlich:

$$\sigma = q\rho_c\mu \quad (2.1)$$

Dabei ist σ die elektrische Leitfähigkeit, q die Ladung des Ladungsträgers, ρ_c die Ladungsträgerdichte und μ die Ladungsträgermobilität. Die Ladungsträgerdichte steigt mit Temperaturerhöhung während die Ladungsträgermobilität mit steigender Temperatur sinkt.

In molekular aufgebauten, (Metall-)organischen Festkörpern mit Halbleitereigenschaften, überwiegt meist der *Charge-hopping*-Transport. Dabei findet der Ladungstransport durch lokalisierte Ladungsträger statt, die von einem potentiellen Aufenthaltsort im Festkörper zum nächsten springen und dabei eine Aktivierungsbarriere überwinden müssen. Derartige Aufenthaltsorte können Energiezustände einzelner Moleküle, von Molekülfragmenten oder von Metallzentren sein, wobei die Energiezustände der Metallzentren von an die Metallzentren gebunden Molekülen abhängen können. Der *Charge-hopping*-Mechanismus tritt typischerweise zwischen schwach gekoppelten organischen Kristallen oder ungeordneten Feststoffen, wie z. B. Polymerschmelzen auf. Die Erhöhung der Temperatur führt im Falle des *Hopping*-Mechanismus zu einer Erhöhung

der Ladungsträgermobilität, da die Aktivierungsbarriere leichter überwunden werden kann.^[224]

In ultrareinen organischen Kristallen mit delokalisiertem Elektronensystem und großer π - π -Überlappung, wie beispielsweise Anthracen oder Pentacen, liegt hingegen eine starke elektronische Kopplung zwischen den möglichen Aufenthaltsorten der Ladungsträger vor. Aufgrund der nahezu infiniten Anzahl der Zustände findet in derartigen molekularen Halbleitern das Bändermodell Anwendung.^[225] Die Erhöhung der Temperatur führt in diesem Fall zu einer geringeren Ladungsträgermobilität und gleichzeitig zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte. Dabei ist zu beachten, dass die Ladungsträgermobilität nicht mit der elektrischen Leitfähigkeit verwechselt werden darf, da diese bei allen Halbleitern mit steigender Temperatur steigt.

Im realen System existieren jedoch auch Transportmechanismen die teils dem *Hopping*-Mechanismus und teils dem Bändermodell zugeordnet werden können. Die Charakterisierung oder die theoretische Vorhersage der Eigenschaften derartiger Halbleiter sind jedoch äußerst schwierig. Generell können beide Transportmechanismen durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgermobilität unterschieden werden.^[224]

Molekulare Halbleiter lassen sich grob in drei unterschiedliche Anwendungsgruppen aufteilen, namentlich organische Feldeffekttransistoren (OFET), organische Photovoltaik (OPV) und organische lichtemittierende Dioden (OLED). Organische Feldeffekttransistoren können anorganische Halbleiterbauteile auf Siliciumbasis ersetzen, die beispielsweise in der digitalen Schaltungstechnik Verwendung finden. Der Aufbau eines derartigen Transistors ist in **Abbildung 2.12** dargestellt. Bei einem Feldeffekttransistor handelt es sich um eine Halbleiterschaltung, bei der ein Halbleiter eine Quelle (*source*, S) und eine Senke (*drain*, D) verbindet. Das Gatter, ein dritter elektrischer Kontakt (*gate*, G) wird von einem Dielektrikum isoliert. Durch das Anlegen einer Spannung an das Gatter entsteht ein elektrisches Feld, durch das das Halbleitermaterial, das sich zwischen Quelle und Senke befindet, leitend wird und den Stromkreis zwischen Quelle und Senke schließt.

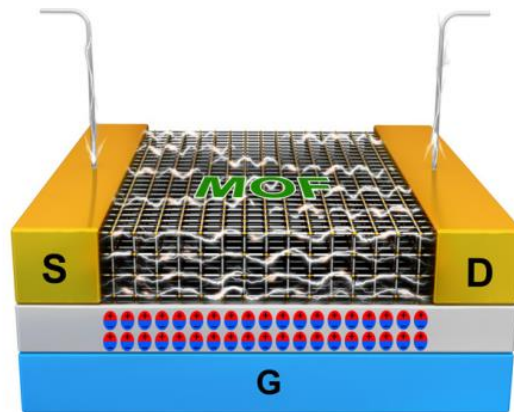


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors mit Quelle (S), Senke (D) und Gatter (G). Das halbleitende Material, in diesem Fall ein MOF, zwischen S und D, wird durch das Anlegen einer Spannung am Gatter leitend. Abbildung aus ^[226].

Organische Halbleiter für Photovoltaikanwendungen werden zur Energiegewinnung durch Lichteinstrahlung verwendet. Die Funktionsweise und der schematische Aufbau einer Photovoltaikzelle ist in **Abbildung 2.13** gezeigt. Die elektromagnetische Strahlung regt organische Moleküle an, die als Donoren und Akzeptoren wirken. Ein Teil der angeregten Moleküle rekombiniert direkt unter Energieabgabe zu Donor und Akzeptor im Grundzustand.

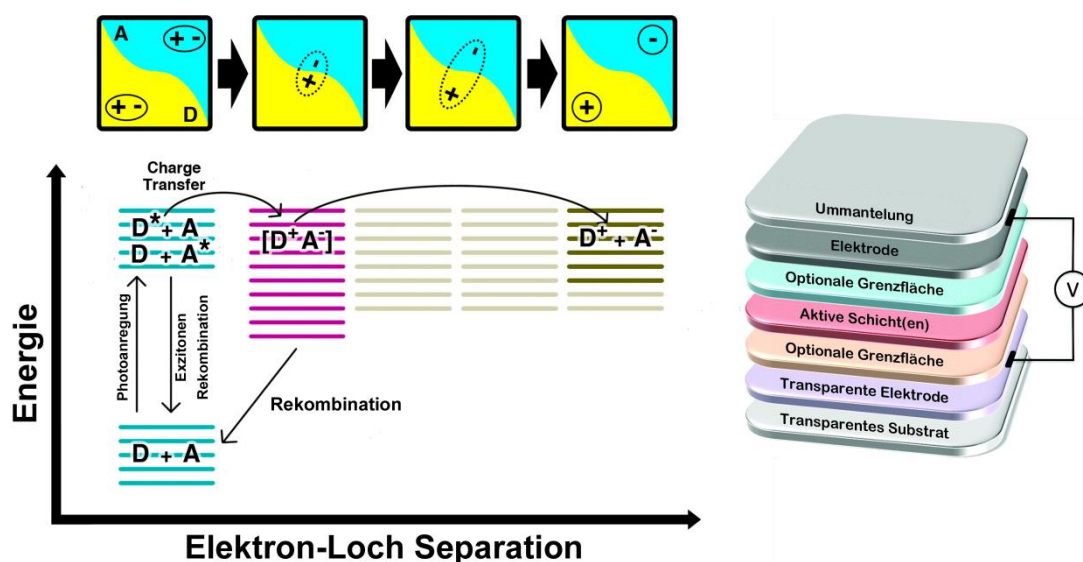


Abbildung 2.13: Funktionsweise und schematischer Aufbau einer Photovoltaikzelle. Abbildungen verändert übernommen aus ^[227,228].

Bei den anderen angeregten Molekülen führt die Anregung zum Ladungstransfer und damit zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares, einem Exziton. Durch Wanderung der Elektronen und Löcher tritt letztendlich eine Ladungsseparation auf. Erreichen die Elektronen und Löcher schlussendlich die Elektroden wird ein Stromfluss erzeugt und das Elektron fließt von der einen Elektrode durch den Stromkreis zum Loch an der anderen Elektrode. Dort rekombinieren Elektron und Loch, wodurch der Ausgangszustand wieder hergestellt wird. Aufgebaut ist eine Solarzelle aus einer Ummantelung, die die Rückseite, die nicht der Lichtquelle zugewandt ist, abschließt. Darüber liegt eine Elektrode die optional durch eine Grenzschrift von der photoaktiven Schicht getrennt werden kann. Die aktive Schicht kann zusätzlich in eine zweilagige Donor- und eine Akzeptorschicht geteilt sein. Oftmals liegt jedoch eine einzelne Schicht mit einer Mischung aus Donor- und Akzeptormolekülen vor.^[227] Über der photoaktiven Schicht ist eine nahezu transparente Elektrode, die meist aus Indiumzinnoxid (ITO) besteht, angebracht. Die Elektrode kann wiederum optional durch eine Grenzschrift von der photaktiven Substanz getrennt werden. Abschließend liegt ein transparentes Substrat, zumeist Glas, auf der Elektrode um diese vor Witterungseinflüssen wie Staub oder Feuchtigkeit zu schützen.

Der letzte größere Anwendungsbereich für molekulare Halbleiter sind OLEDs. Dabei wird das Funktionsprinzip der Solarzelle mehr oder weniger umgekehrt. Durch das Anlegen einer Spannung werden Elektronen von der Kathode die emittierende Halbleiterschicht geleitet. An der Anode werden Löcher generiert, die ebenfalls in die emittierende Schicht wandern. Treffen sich Löcher und Elektronen in der emittierenden Schicht, rekombinieren sie zu Exzitonen die durch Energieabgabe, in Form von elektromagnetischer Strahlung, zurück in den Grundzustand gelangen. Durch geschickte Wahl der Donor und Akzeptormoleküle in der emittierenden Schicht kann die Farbe des emittierten Lichts gezielt eingestellt werden.^[229]

2.3.2 Untersuchung der Absorptionsbanden mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie

Metalle und Halbleiter zeichnen sich durch ihre optischen Eigenschaften aus. Beide Materialien sind silbrig bis dunkel und weisen metallischen Glanz auf. Der Grund für das Auftreten dieses metallischen Glanzes ist ebenfalls mit dem Bändermodell zu begründen. Unterhalb des Fermi-Niveaus sind alle Zustände besetzt, während oberhalb des Fermi-Niveaus alle Zustände unbesetzt sind. Im Gegensatz zu einzelnen Atomen oder

Molekülen, in denen die Energiezustände gequantelt vorliegen, werden in Metallen die Elektronen von nahezu jeder Energie angeregt. Nach der Anregung muss die aufgenommene Energie wieder abgeführt werden. Meist geschieht dies durch Emission von Photonen, ein Teil der Energie wird bei der Aufnahme von sichtbarem Licht jedoch auch als Wärmeenergie gespeichert. Bei der Emission fallen die Elektronen wieder auf die unterschiedlichen Energieniveaus unterhalb der Fermikante zurück. Die Energie der emittierten Photonen reicht dabei über einen weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums, wodurch der metallische Glanz entsteht. Neben Metallen, Halbmetallen und Halbleitern weisen auch kristalline organische Halbleitermaterialien, wie z. B. Indigo oder Preußisch Blau metallischen Glanz auf. Demnach ist metallischer Glanz ein qualitatives, optisches Indiz für eine relativ kleine Bandlücke.

Zusätzlich gibt die Farbe des Halbleiters Aufschluss über die Energie der Bandlücke. Grundsätzlich kann von der Farbe einer Substanz auf die Größe der Bandlücke geschlossen werden.^[230] Als Faustregel gilt: Je dunkler eine Substanz ist, umso kleiner die Bandlücke. Als gutes Beispiel hierfür können zum Beispiel die Modifikationen von Phosphor dienen. Weißer Phosphor ist wie der Name schon sagt farblos und weist eine Bandlücke von 3.7 eV^[231] auf während schwarzer Phosphor, je nach Schichtdicke eine Bandlücke von 2 eV (Monolayer) bis 0.3 eV (Bulk) aufweist. Durch Dotierung mit Arsen kann diese sogar auf 0.15 eV verringert werden.^[232]

Zu begründen ist dieser Sachverhalt über das Bändermodell. Man unterscheidet dabei zwischen Metallen, Halbleitern und Isolatoren. Dabei wechselwirken die Valenzelektronen über mehrere Atome hinweg was zu einer Aufspaltung der Energieniveaus der delokalisierten Elektronen führt. Im Festkörper liegen derart viele Atome vor, dass die Aufspaltung dieser Energieniveaus zu einem lückenlosen sogenannten Valenzband zusammengefasst werden können. Zusätzlich existieren für die anti-bindenden Zustände ebenfalls aufgespaltete Energieniveaus, die zum sogenannten Leitungsband zusammengefasst werden. Bei Metallen überlappen das Valenzband und das Leitungsband und somit sind die delokalisierten Elektronen, das „Elektronengas“, zwischen beiden Bändern frei beweglich. Das Material ist elektrisch leitfähig. Bei den Halbleitern sitzen am absoluten Nullpunkt (0 K) alle Elektronen im Valenzband und keines im Leitungsband. Da die beiden Bänder im Halbleiter nicht überlappen liegt dementsprechend eine Bandlücke vor. Diese Bandlücke kann durch Anregung der Elektronen mit der Bandlücken-Energie E_g überwunden werden. Das bedeutet, dass Elektronen durch Energiezufuhr

(Strahlungs- oder Wärmeenergie) vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden können. Bei höheren Temperaturen wie z. B. Raumtemperatur erhöht sich die Brown'sche Molekularbewegung im Festkörper, was gleichzeitig dazu führt, dass einige Elektronen einen Energiegewinn erfahren, der dazu führt, dass diese Elektronen ins Leitungsband angeregt werden. Durch diese Anregung der Elektronen ins Leitungsband wird das Material elektrisch leitfähig. Es existiert dennoch ein energetischer Bereich, in dem keine besetzbaren Energieniveaus vorliegen, die sogenannte Bandlücke. Dementsprechend können Halbleiter über die Energie dieser Bandlücke charakterisiert werden, da mit steigender Bandlückenenergie, die Zahl der Elektronen im Leitungsband abnimmt. Je höher ein Halbleiter erhitzt wird, umso mehr steigt die Zahl der Elektronen im Leitungsband und somit auch die elektrische Leitfähigkeit, im Gegensatz zu Metallen, bei denen durch Temperaturerhöhung der Ohm'sche Widerstand steigt und somit die Leitfähigkeit sinkt. Bei Isolatoren ist die Bandlückenenergie so groß, dass Elektronen unter normalen Bedingungen nicht in das Leitungsband angeregt werden können. Grundsätzlich liegt der Energiebereich der Bandlücke für Halbleiter zwischen 4 und 0.1 eV. Materialien, mit einer Bandlücke von 4 bis 1.5 eV werden auch als „Photohalbleiter“ bezeichnet, bei einer Bandlücke im Bereich von 1.5 bis 0.1 eV spricht man von einem Halbleiter im engeren Sinne. Für Bandlücken kleiner 1.6 eV ($<12500\text{ cm}^{-1}$) gilt, dass der Halbleiter das gesamte sichtbare Licht absorbiert. Gesetzt den Fall, dass der Halbleiter die absorbierte Energie wieder vollständig im gleichen Wellenzahlen Bereich abgibt erscheint das Material metallisch glänzend, ansonsten schwarz. Bei einer Bandlückenenergie im Bereich des sichtbaren Lichts (zwischen 1.6 und 3.1 eV) erscheint der jeweilige Halbleiter in kräftigen Farben, wie z.B. das rotbraune Fe_2O_3 .^[21]

Die Anregungsenergie des Lichts, die nötig ist um Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband zu transferieren kann als elektromagnetisches Spektrum dargestellt werden. Derartige DR UV/vis/NIR-Spektren sind in **Abbildung 2.14** dargestellt. Die Bandlückenenergie ist dabei durch einen starken Anstieg der Reflektanz abzulesen. Demnach reicht bei dunklen Halbleitermaterialien bereits eine relativ hohe Anregungswellenlänge aus, während bei hellen Halbleitermaterialien eine eher geringe Wellenlänge nötig ist um die Bandlücke zu überwinden. Dies wird auch deutlich, wenn man die Umrechnung von Wellenlänge in Energie betrachtet:

$$h\nu(\text{eV}) = 1239.85/\lambda(\text{nm})$$

Anhand der Form der Absorptionsbande kann ermittelt werden, ob ein direkter oder ein indirekter Halbleiter vorliegt. Wie bereits beschrieben reicht zur Anregung der Valenzelektronen eines direkten Halbleiters ein masseloses Teilchen aus. Die Wellenlänge dieses Teilchens korreliert direkt mit dessen Energie. Ist diese Energie nun höher als die Bandlücke, so können schlagartig die Elektronen des Valenzbandes angeregt werden und die Reflektanz steigt plötzlich stark an. Dieser sprunghafte Anstieg der Absorptionsbande wird auch als Absorptionskante bezeichnet.

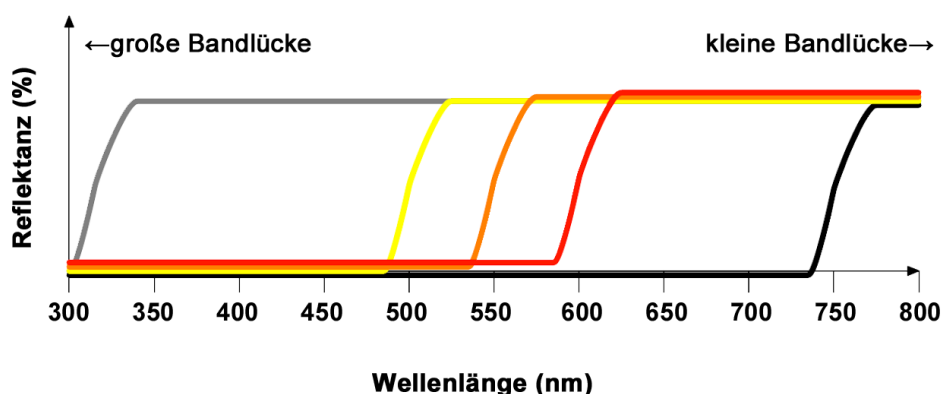


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung von fünf idealen Halbleitern und deren Farbe. Die Absorption verläuft beim idealen Halbleiter sprunghaft und nicht in Form eines Absorptionspeaks. Abbildung verändert übernommen aus ^[230].

Zur Anregung der Elektronen eines indirekten Halbleiters wird neben der Energie ein Impuls, also ein Wellenvektor benötigt. Dieser kann mittels Phonon bereitgestellt werden. Somit ist in diesem Fall die Absorptionskante nicht nur von der Wellenlänge der Anregung abhängig und die Absorptionskante verläuft erheblich flacher als im Fall eines direkten Halbleiters. Durch Erwärmung des Materials kann die Zahl der Phononen in der zu untersuchenden Probe erhöht werden. Die Steigung der Absorptionskante hängt somit von der Messtemperatur ab.

Um die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern zu messen gibt es verschiedene Methoden. Die vermeintlich einfachste Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist die direkte Kontaktierung des Materials mit Ohm'schen Kontakten und die Messung des Widerstands mittels eines Amperemeters. Über den Kehrwert des Widerstands, dem sogenannten Leitwert und dem Querschnitt der Probe kann anschließend direkt die Leitfähigkeit der Probe berechnet werden. Für metallische oder halbmatali-

sche Materialien ist dies nicht mit großen Schwierigkeiten verbunden, da relativ große Kristalle der Proben kontaktiert werden können.

Für MOFs ist diese Art der Kontaktierung dagegen relativ schwierig, da aufgrund der Größe der Kristalle bereits das Kontaktieren der Kristalle eine Herausforderung darstellt. Erschwerend kommt hinzu, dass die in dieser Arbeit untersuchten MOFs eher als Halbleiter denn als Metall zu charakterisieren sind. Die Grenzschicht zwischen Halbleitern und Metallen wird auch als Schottky-Barriere bezeichnet.^[233]

Diese Grenzschicht weist nahezu keine Ladungsträger auf und erschwert somit den Ladungstransport zwischen der gut leitenden Metallschicht und dem tendenziell eher schlecht leitenden Halbleiter. Da viele poröse Koordinationspolymere aufgrund ihrer Struktur auch noch eine starke Anisotropie aufweisen, wird das Anbringen von direkten Kontakten zusätzlich erschwert, da elektrische Leitfähigkeit oftmals nur in einer der drei Raumrichtungen möglich ist. Das ist der Fall für Koordinationspolymere mit eindimensionalen Kanälen, wie sie z.B. in MIL-53^[76], Fe-CFA-6^[107] oder CFA-10 vorkommen.

Eine grundlegende Methode zur Untersuchung des Ladungstransports in schlecht leitenden Proben ist die dielektrische Spektroskopie. Mittels dieser Methode konnten schon mehrere dynamische Prozesse des Ladungstransports in MOFs, z. B. MFU-1, MFU-4l und MFU-4 aufgeklärt werden.^[234,235] Bei dieser Methode wird eine Probe, in Pulverform oder als Tablette, zwischen zwei Kondensatorplatten gelegt, anschließend wird Wechselstrom angelegt und die Impedanz, also der Wechselstromwiderstand, in Abhängigkeit der Frequenz und der Temperatur gemessen. Die Werte der dielektrischen Konstanten ϵ' und der dielektrischen Leitfähigkeit σ' werden gegen die Temperatur aufgetragen. In dem Bereich, in dem die Werte für die elektrische Leitfähigkeit frequenzunabhängig werden, kann die Leitfähigkeit direkt in Abhängigkeit von der Temperatur abgelesen werden. Da die Probenkammer zusätzlich noch erwärmt oder gekühlt werden kann ist es möglich durch Variation der Messtemperatur schlechtleitende Materialien mit typischen Halbleitereigenschaften gut zu charakterisieren. Demnach liefert die dielektrische Spektroskopie Informationen, ob das untersuchte Material isolierende oder halbleitende Eigenschaften aufweist. Typische Werte für die el. Leitfähigkeit von MOFs liegen im Bereich zwischen 10^2 S cm^{-1} und $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$. Folglich ist die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von porösen Koordinationspolymeren mittels DES von Vorteil, da die oftmals geringen Leitfähigkeiten der Verbindungen die direkte Messung des Widerstands stark erschweren. Im Gegensatz zur Bestimmung der elektri-

schen Leitfähigkeit durch 2-Punkt oder 4-Punkt-Messungen ist diese Methode auch für sehr niedrige Leitfähigkeiten sehr empfindlich, so dass vorwiegend Dielektrika untersucht werden.

3 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Die Arbeitsgruppe von Professor Volkmer war lange Zeit eine der wenigen Arbeitsgruppen, die den Fokus der Forschung auf MOFs mit stickstoffbasierten Liganden wie Bistriazolaten und Bipyrazolaten anstelle von Carboxylat-Liganden legte. Der Hauptgrund für die Wahl stickstoffhaltiger Liganden war die Erhöhung der chemischen und thermischen Stabilität der resultierenden Gerüstverbindungen. Dies gelingt durch die Erhöhung der Bindungsstärke zwischen den Übergangsmetallzentren und den Liganden. Die Stärke der Koordinationsbindung hängt dabei von der Lewis-Acidität der Metallzentren und der Lewis-Basizität der Liganden ab. Weiche Lewis-Säuren und -Basen bilden dabei sehr starke Koordinationsbindungen mit stark kovalentem Charakter aus.^[132] Da Azolat-Liganden im Vergleich zu Carboxylat-Liganden als deutlich weichere Lewis-Basen fungieren, können durch die Verwendung der entsprechenden Metallsalze sehr stabile Netzwerke erzeugt werden.

Die Verbindungen MFU-1 und MFU-2 basieren auf bifunktionellen Pyrazol-Liganden mit zweiwertigen Cobaltzentren^[104], während die Netzwerke der MFU-4-Familie durch Kombination von zweiwertigen Zinkzentren mit Benzobistriazol-Molekülen erzeugt werden.^[110] Um die Palette an MOFs mit stickstoffhaltigen Liganden zu erhöhen wurden in der Folge weitere bifunktionelle Liganden mit Pyrazol- und Triazolfunktionen synthetisiert. Beispielsweise das 4,4'-Bipyrazol, das den kürzesten linearen Vertreter der bifunktionellen Pyrazol-Liganden darstellt. Aufgrund der hohen Stabilität der Gerüstverbindungen mit Stickstoff-Liganden begannen weitere Arbeitsgruppen mit Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet und konnten mehrere Strukturen mit zweiwertigen Metallzentren und dem 4,4'-Bipyrazol-Liganden aber auch mit anderen Pyrazol-Liganden synthetisieren und charakterisieren. Um neuartige Strukturmodelle mit dem 4,4'-Bipyrazol-Liganden zu erzeugen, war das Ziel der Arbeit MOFs mit dem 4,4'-Bipyrazol-Liganden und dreiwertigen Metallzentren zu synthetisieren. Auf diese Weise sollte eine MIL-53-analoge Struktur^[76,149] mit diesem Liganden erzeugt werden, die nach der kompletten Strukturaufklärung hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht werden sollte. Im Anschluss daran sollte analysiert werden ob die elektrischen Eigenschaften durch die Darstellung eines gemischt-valenten MOFs verbessert

werden können und somit für die Verwendung in MOF@SAW-Sensoren in Frage kommen.

4 Experimentaltteil

In Kapitel 4 werden sämtliche Experimente beschrieben, die zur Synthese und Charakterisierung des organischen Liganden und der daraus resultierenden MOFs durchgeführt wurden. Zu Beginn werden in Absatz 4.1 die Experimente zur Charakterisierung vorgestellt. In Absatz 4.2 werden die experimentellen Details der organischen Synthesen, beschrieben, während in Absatz 4.3 die Synthesen der anorganischen Precursor-Komplexe aber auch die Synthesen der Gerüstverbindungen beschrieben werden.

4.1 Verwendete Methoden

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Messmethoden und die Probenpräparation der gemessenen Substanzen beschrieben. Bei Standardmessmethoden wie z. B. Röntgenpulverdiffraktometrie oder thermogravimetrischer Analyse sind die normalen Versuchsbedingungen angegeben und lediglich Experimente mit komplizierterem Aufbau genauer beschrieben.

4.1.1 Röntgenpulver- und Einkristallröntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktometrie- (XRPD) und Einkristalldiffraktometrie-Techniken gehören zu den wichtigsten Analysemethoden für MOFs. XRPD liefert Anhaltspunkte über die Kristallinität und die Kristallitgröße des Materials. Außerdem können ungewünschte Fremdphasen gefunden und identifiziert werden, was die Verbesserung der Synthesebedingungen erleichtert. Durch die Auswertung der Reflexlagen und -intensitäten können, sofern die gemessene Probe kristallin und phasenrein ist, die Größe und die Raumgruppe der Elementarzelle bestimmt werden. Ist auch das Strukturmodell oder das Verknüpfungsschema bekannt, besteht die Möglichkeit anhand der Pulverdaten über eine Rietveldverfeinerung, die Struktur zu bestimmen. Hierfür sind jedoch Datensätze mit hervorragender Qualität von Nöten. Datensätze dieser Art können durch die Reduzierung des Signal-Rauschverhältnisses aufgenommen werden. Dies wird durch die Erhöhung der Messzeit pro Winkelsegment erreicht, was zu einer drastischen Verlängerung der Messzeit führt.

Neben der normalen XRPD, besteht die Möglichkeit Proben mittels temperaturabhängiger XRPD (VT-XRPD) zu untersuchen. Hierfür wird eine pulverförmige Probe zwischen den Messungen meist unter Schutzgas aufgeheizt um thermisch induzierte Phasenübergänge oder die Zersetzung des Materials zu verfolgen. Anhand der VT-XRPD-Daten können zudem oftmals die Zersetzungsprodukte identifiziert werden und daher Informationen über die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz erhalten werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Messkammer mit unterschiedlichen Gasen zu fluten, wodurch z.B. die Oxidation mit reinem Sauerstoff verfolgt werden kann.

Im besten Fall lässt sich die Probe mittels Einkristalldiffraktometrie untersuchen. Dabei ist es essentiell geeignete Kristalle aus den Reaktionsansätzen zu extrahieren und zu vermessen. Die Einkristalle sollten von hoher Qualität sein, eine gewisse Größe aufweisen (ca. $30 \times 10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^3$) und nicht zur Zwillingsbildung neigen, wenngleich die Strukturen von Kristallzwillingen mit modernen Auswertungsmethoden lösbar sind. Anhand der aufgenommenen Beugungsbilder, die durch die Bestrahlung des Kristalls mit Röntgenstrahlen aus unterschiedlichen Winkeln erzeugt werden, kann die Elektronendichteverteilung des Materials bestimmt werden. Da Schweratome eine höhere Elektronendichte als Leichtatome aufweisen ist die Besetzung der Atompositionen in der Elementarzelle und im besten Fall die Lösung der Struktur möglich.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden auf einem Seifert XRD 3003 TT Diffraktometer mit einem Meteor 1D Detektor aufgenommen. Die Röntgenröhre wurde mit 40 mA bei 40 kV betrieben und eine Scangeschwindigkeit von 3 s pro Schritt und einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ im Bereich zwischen 5 und 65° verwendet. Als Strahlenquelle wurde eine Röntgenröhre mit Kupferkathode verwendet (CuK_α ; $\lambda = 1.54247 \text{ } \text{\AA}$). Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die Indizierung der Elementazelle zu verbessern wurden einige Messungen mit geringerer Scangeschwindigkeit von 60 s pro Schritt bei einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ im Bereich zwischen 3 und 50° durchgeführt.

Für die Strukturverfeinerung von Ga-CFA-6 wurde eine frische Probe für vier Stunden bei 250°C evakuiert um Lösungsmittel aus den Poren zu entfernen. Anschließend wurde die Probe gemörsert und auf einen Quarzkristall-Probenträger (*Zero-Background*) präpariert. Das Pulverdiffraktogramm wurde auf einem Seifert XRD 3003 TT in einem

2θ -Bereich von 5 bis 90° mit einer Schrittweite von 0.02° und 6 s pro Schritt gemessen. Die Bestimmung der Reflexlagen, die Indizierung des Diffraktogramms und die Ermittlung der Gitterparameter und der Raumgruppe wurden mit dem Programm EXPO2013 durchgeführt.^[236] Als Startmodell für die Rietveldverfeinerung wurden die finalen Atomkoordinaten der Strukturlösung von Fe-CFA-6·0.6DMAc verwendet. Die Atompositionen der Sauerstoffatome der enthaltenen Wassermoleküle wurden mittels Differenz-Fourier-Elektronendichte-Karten bestimmt. Zur der Verfeinerung wurden geringe Geometrie einschränkungen verwendet. Die experimentellen Details und die kristallographischen Daten sind in **Tabelle A 7** dargestellt. Der finale Rietveld-Plot ist in **Abbildung A 6** im Anhang dargestellt.

VT-XRPD-Messungen von Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6 wurden mit einem Bruker D8 Advance Diffraktometer durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung gemörsert und in eine Quarzkapillare (Hilgenberg GmbH) mit einem Durchmesser von 0.5 mm und eine Wandstärke von 0.01 mm gepackt. Die Diffraktogramme wurden in einem Bereich von 50 bis 500°C in einem 2θ -Bereich von 4 bis 60° mit einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ und 1 s pro Schritt aufgenommen. Zwischen jeder Messung wurden die Proben mit einer Heizrate von 0.5 K s^{-1} um 50°C erhitzt und die jeweilige Temperatur 10 Minuten konstant gehalten bevor die Messung gestartet wurde.

Die temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogramme von Mn-CFA-6, CFA-10-as und CFA-11-as wurden mit einem Empyrean (PANalytical) Diffraktometer mit Bragg-Brentano^{HD} Spiegel, PIXcel^{3D} 2×2 Detektor und der XRK 900 Reaktionskammer (Anton Paar) aufgenommen. Die XRK 900 Kammer ermöglicht es, während der Messung unterschiedliche Gase über die Probe zu leiten und somit Gasphasenreaktionen zu verfolgen. Die Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre von Raumtemperatur auf bis zu 600°C erhitzt. Für einen Versuch wurde die aktivierte Probe von CFA-10 mit Sauerstoff versetzt und bei Raumtemperatur gemessen. Die Diffraktogramme wurden im 2θ -Bereich von $4-60^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.03° mit 5.56 s pro Schritt aufgenommen.

Die VT-XRPD Daten mit denen die Transformation von CFA-10-as zu CFA-10 verfolgt wurde, wurden mit einer frischen Probe von CFA-10 aufgenommen. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 200°C (Heizrate: 11.7 K min^{-1}) unter Stickstoff erhitzt. Anschließend wurden 30 Scans á 30 s pro Scan gemessen. Die Probe wurde nach der Messung auf 210°C (Heizrate: 5 K min^{-1}) erhitzt und 40 Scans mit 30 s pro Scan wurden durchgeführt. Diese Schritte wurden in Stufen von 10°C bis 290°C wiederholt.

Einkristallröntgendiffraktometrie

Ein Einkristall von Fe-CFA-6 (*ca.* $40 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$) wurde aus der Mutterlauge extrahiert und mit einem *MiTeGen Micromount* auf einem Bruker D8 Venture Diffraktometer montiert. Die Beugungsbilder mit der Bildweite 0.5° wurden mit monochromatischer Molybdän Strahlung (MoK_α : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), die in einer Mikrofokus-Röhre erzeugt wurde, bei einer Spannung von 50 kV und 1 mA Stromstärke aufgenommen. Der Kristall wurde vor der Messung auf -173°C abgekühlt. Die vorläufige Bestimmung der Elementarzelle wurde mit der APEX2 Software durchgeführt.^[237] Die Integration der Reflexe und die Elementarzellen-Verfeinerung wurden mit dem Programm SAINT durchgeführt und ergaben eine orthorhombische Zelle in der Raumgruppe *Imma* (Nr 74).^[238] Insgesamt wurden 4549 Reflexe mit einem maximalen θ -Winkel von 26.38° bei einer Auflösung von 0.80 \AA ermittelt, von denen 670 eigenständige Reflexe darstellen. Die finalen Zellkonstanten betragen $a = 14.8424(19) \text{ \AA}$, $b = 6.6238(9) \text{ \AA}$, $c = 11.7467(18) \text{ \AA}$ und das Zellvolumen $V = 1154.9(3) \text{ \AA}^3$. Die Strukturlösung und die Verfeinerung wurden mit dem Bruker SHELXTL Software Paket^[239] durchgeführt und lieferten die Summenformel $\text{FeC}_6\text{N}_4\text{OH}_5$. Die finale Verfeinerung lieferte einen Fehler $R_1 = 4.75 \%$ und den gewichteten Fehler $wR_2 = 11.65 \%$ über die gesamten Daten. Die experimentellen Details der Messung und die kompletten kristallographischen Daten von Fe-CFA-6 sind in **Tabelle A 7** dargestellt.

Mehrere Einkristalle von Mn-CFA-6 wurden aus der Mutterlauge extrahiert und mittels eines *MiTeGen Micromount* auf einem Bruker D8 Venture Diffraktometer montiert und getestet. Die Kristallinität der Kristalle war generell sehr schlecht, da in allen Fällen mehrere Kristalldomänen vorlagen. Dennoch konnte ein Kristall (*ca.* $14 \times 17 \times 31 \mu\text{m}^3$) gefunden werden, der zur Strukturlösung verwendet werden konnte. Die Beugungsbilder wurden wie im Fall von Fe-CFA-6 mit einer Bildweite von 0.5° mit monochromatischer Molybdän Strahlung (MoK_α : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Stromstärke betrug 1 mA bei einer Spannung von 50 kV. Der Kristall wurde vor der Messung auf -173°C (100 K) abgekühlt. Die Bestimmung der Elementarzelle wurde mit der APEX3 Software und dem enthaltenen Programm CELL_NOW^[240] durchgeführt und dabei wurden insgesamt vier unterschiedliche Kristalldomänen identifiziert. Mit der Software SAINT und der aus CELL_NOW generierten Datei, die die Ausrichtung der einzelnen Kristalldomänen beschreibt, konnten die Rohdaten der Reflexe den einzelnen Kristalldomänen zugeordnet werden. Basierend auf dieser Zuordnung wurden die Reflexe mit der Soft-

ware SAINT integriert und die Elementarzelle verfeinert. Die ermittelte Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) weist folgende finale Zellparameter auf $a = 12.911(3) \text{ \AA}$, $b = 14.712(3) \text{ \AA}$, $c = 6.6415(13) \text{ \AA}$, dem Winkel β von $115.41(3)^\circ$ und dem Elementarzellvolumen von $1139.5(5) \text{ \AA}^3$. Insgesamt konnten 1808 Reflexe mit einem maximalen Winkel von 34.5° und somit einer sehr geringen Auflösung von 1.2 \AA ermittelt werden. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm SHELXTL^[239] aus dem Bruker Software Paket durchgeführt und lieferte eine Gerüststruktur mit der Summenformel $\text{MnC}_6\text{N}_4\text{OH}_5$: Der Fehler R_I der finalen Verfeinerung beträgt dabei 12.69 % und der gewichtete Fehler wR_2 34.06 %. Derart hohe Fehlerwerte sind die Folge von schlechter Kristallinität, wie sie im Fall von mehreren Kristalldomänen auftritt. Die experimentellen Details der Messung und die kristallographischen Daten von Mn-CFA-6 sind in **Tabelle A 7** dargestellt.

Der Kristall von CFA-10-as wurde aus der Mutterlauge extrahiert und mit Hilfe einer sehr dünnen Glaskapillare in eine Quarzkapillare mit 0.5 mm Durchmesser und 0.01 mm Wandstärke geschoben (*Hilgenberg GmbH*). Die Kapillare wurde mehrfach evakuiert und anschließend mit Stickstoff gespült um Restsauerstoff zu entfernen. Danach wurde die Kapillare abgeschmolzen und auf einem Diffraktometer des Typs Bruker D8 Venture gemessen. Die Beugungsbilder mit der Bildweite 0.5° wurden mit monochromatischer Molybdän Strahlung (MoK_α : 0.71073 \AA), die in einer Mikrofokusröhre erzeugt wurde, bei einer Spannung von 50 kV und 1 mA Stromstärke aufgenommen. Die Temperatur während der Messung betrug 24°C . Nach der Messung wurde die Kapillare ausgebaut, für 10 Stunden auf 300°C erhitzt und anschließend wieder im Bruker D8 Venture Diffraktometer eingebaut. Diesmal wurde die Kapillare auf -173°C abgekühlt und erneut gemessen. Mit der APEX3 Software wurden die vorläufigen Elementarzellen bestimmt.^[240] Die Integration der Beugungsbilder und die Verfeinerung der Elementarzellen wurden mit dem Programm SAINT durchgeführt und ergaben eine monokline Zelle für CFA-10-as in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und eine tetragonale Zelle für CFA-10 in der Raumgruppe $P4_2/mmc$ (Nr. 131).^[241] Die Strukturlösung von CFA-10-as und CFA-10 wurde mit dem SHELXTL Software Paket der Firma Bruker^[239,242] durchgeführt und mit dem Programm SHELXL verfeinert.^[243] Kristallographische und experimentelle Details der Strukturlösung von CFA-10-as und CFA-10 sind in **Tabelle A 9** im Anhang dargestellt.

4.1.2 Infrarotspektroskopie

Nach der Röntgenpulverdiffraktometrie ist die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) die zweitwichtigste Methode der Strukturaufklärung. Dabei wird die Probe mittels elektromagnetischer Strahlung im Infrarot-Bereich (Wellenlängenbereich: 800 nm bis 1 mm) angeregt und die Atome beginnen gegeneinander zu schwingen. Diese Schwingungen werden in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge des Lichts in einem Spektrum aufgezeichnet. Da unterschiedliche funktionelle Gruppen nur in definierten Wellenlängenbereichen angeregt werden können, dient die IR-Spektroskopie als weitere strukturanalytische Technik.

Normalerweise werden IR-Spektren in Transmission aufgenommen. Dafür wurden die Proben (~ 1 mg) mit 400 mg Kaliumbromid gemörst und mittels einer Presse zu einer transparenten Tablette gepresst ($d = 13$ mm, $p = 266$ kPa). Zusätzlich wurde eine Referenz-Tablette ohne Probe gepresst und, sofern nicht anders vermerkt, ein IR-Spektrum im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} als Hintergrund aufgenommen. Im Anschluss wurde der Pressling mit der Probe im gleichen Wellenlängen Bereich gemessen und das Spektrum erzeugt.

Abgeschwächte Totalreflexionsinfrarotspektroskopie

Anstelle des KBr-Presslings kann eine Festkörperprobe auch mittels abgeschwächter Totalreflexionsinfrarotspektroskopie (*attenuated total reflection*, ATR) untersucht werden. Die Probe wird dafür mit einem Stempel auf einen Lichtwellenleiter gedrückt. In diesem Lichtwellenleiter wird die Infrarotstrahlung in Totalreflexion geführt und ein evaneszentes Feld erzeugt. Durch Wechselwirkung der Probe mit dem evaneszenten Feld wird dieses abgeschwächt und als Schwingungsbande bei der entsprechenden Wellenlänge aufgezeichnet. Für die Probenmessungen wurde ebenfalls ein Messbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} gewählt.

Der Vorteil dabei ist, dass die Probenvorbereitung und die Probenmessung sehr wenig Zeit beanspruchen. Der Nachteil der ATR-Spektroskopie ist, dass die Bandenintensitäten von der Wellenlänge abhängig sind. Die Banden werden breiter und intensiver, je größer die Anregungswellenlänge ist. Bei kleinen Wellenlängen, also großen Wellenzahlen, sind die Banden daher nicht so intensiv, weshalb in diesem Bereich Banden im Untergrundrauschen verschwinden können.

Diffuse Reflexions Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie

Die Messung von Hochtemperatur-Infrarotspektren wurde an einem Bruker Equinox 55 FT-IR Spektrometer im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} durchgeführt. Zusätzlich wurde die ATR-Einheit gegen den PrayingMantis[®]-Aufbau der Firma Harrick ausgetauscht um die Probe mit Inertgas zu spülen und auf bis zu 600 °C zu erwärmen. Vor der Messung wurde KBr im Vakuum bei 100 °C vorgetrocknet und als Referenzsubstanz verwendet. Anschließend wurde das Kaliumbromid in der Probenkammer bei konstantem Stickstoffstrom von 100 ml min^{-1} bis 150 °C erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Spektrum von Kaliumbromid bei 150 °C diente in den folgenden Messungen als Basislinie. Das KBr wurde aus dem Probenträger entfernt, mit einer Spatelspitze der Probe (ca. 1 mg) vermischt und gemörsert und wieder im Probenträger platziert. Die Probe wurde vor der ersten Messung für 15 Minuten mit Stickstoff (100 ml min^{-1}) gespült um die inerte Atmosphäre zu gewährleisten. Im weiteren Verlauf wurde die jeweilige Probentemperatur eingestellt und mindestens fünf Minuten gewartet, nachdem die gewünschte Temperatur erreicht wurde, bevor die Messung gestartet wurde. Bei den Experimenten im Tieftemperaturbereich wurde die Probenkammer mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen von bis zu -120 °C gekühlt.

4.1.3 Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Stabilität der synthetisierten Verbindungen wurde mit Thermowaagen untersucht. Dafür wurden die Proben entweder vorgetrocknet oder mit eingeschlossenem Lösungsmittel in tarierten Platin- oder Aluminiumoxid-Tiegeln gewogen und mit einer konstanten Temperaturrampe erhitzt. Diese Messungen wurden an einer TA Instruments Q 500 Anlage, einer Netzsch STA 409 PC Luxx[®] und einer Netzsch STA 409 CD-QMS 403/5 Skimmer[®] Anlage mit Massenspektrometer-Kopplung zur Analyse der Abgase durchgeführt.

4.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalts wurden an einem vario EL III der Firma elementar Analysensysteme durchgeführt.

4.1.5 Gassorptionsmessungen

Zur Bestimmung der Porosität, so wie der Sorptionseigenschaften der synthetisierten Proben konnten unterschiedliche Sorptionsmessgeräte verwendet werden. Zur Messung von Argon und Stickstoffisothermen bei 77 K wurde ein Autosorb 1C der Firma Quantachrome verwendet. Die Probe wird dabei in einem Probenträger in flüssigen Stickstoff getaucht und gemessen. Daher ist die maximale Messdauer mit diesem Messgerät begrenzt. Bei sehr kleinen Mikroporen kann dies bedeuten, dass die Messzeit nicht ausreicht um eine Isotherme mit Argon aufzunehmen, da die Einstellung des Gleichgewichts bei jedem Messpunkt relativ viel Zeit beansprucht. Vor der Messung wurden die Proben im Vakuum oder im Stickstoffstrom ausgeheizt um das Lösungsmittel oder die Formiat-Anionen aus den Poren zu entfernen. Die Isothermen wurden mit *ca.* 10 mg Probe im Relativdruckbereich von $10^{-6} < p/p_0 < 1$ aufgenommen.

Die Isothermen mit anderen Gasen (Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid) wurden am BELSorp max (BEL Inc., Japan) gemessen, da dieses Gerät mittels eines Kryostaten, statt mit flüssigem Stickstoff, auf die gewünschte Mess-temperatur gekühlt wird. Deshalb können mit dem BelSorp max die Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden und somit über die Clausius-Clapeyron-Gleichung die isostere Adsorptionswärme ermittelt werden.

4.1.6 Diffuse Reflektanz UV/vis/NIR Spektroskopie

Diffuse Reflektanz UV/vis/NIR (DR UV/vis/NIR) Spektroskopie wurde an einem Perkin Elmer Lambda 750 Spektrometer mit einem Labsphere 60 mm RSA ASSY Kugeldetektor durchgeführt. Als Referenzmaterial wurde Labsphere Spectralon SRS-99 vor der Probenmessung gemessen. Da die Probe zur Messung mit Bariumsulfat gemörsert wurde und Bariumsulfat unterhalb von 300 nm im UV-Bereich absorbiert konnten die Proben nur von 2000 bis 300 nm untersucht werden. Daher wurde die Basislinie des Standards im gleichen Wellenlängenbereich aufgenommen. Für die Probenmessung wurden 5 mg der Probe mit 45 mg Bariumsulfat gemörsert und in den Probenträger eingefüllt und ebenso von 2000 bis 300 nm Wellenlänge gemessen.

4.1.7 Mößbauer Spektroskopie

Die Mößbauer Spektren in dieser Arbeit wurden in Göttingen am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I von Serhiy Demeshko durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem

Mößbauer Spektrometer der Firma Wissel mit Hilfe einer ^{57}Co Quelle in einer Rhenium-Matrix aufgenommen. Das Spektrometer war mit einem Janis Helium-Kryostaten ausgestattet um Tieftemperaturmessungen bei 80 K durchzuführen und wurde im Transmissionsmodus betrieben. Die Isomerenshifts sind relativ zu metallischem Eisen bei Raumtemperatur angegeben. Die experimentellen Daten wurden mit dem Programm Mfit^[244] gefittet und ausgewertet.

4.1.8 Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Kernspinresonanz-Spektren (*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, NMR-Spektroskopie) (^1H und ^{13}C) wurden in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) und deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO-d_6) mit einem MERCURYplus 400 High Resolution System der Firma Varian aufgenommen.

4.1.9 Festkörper Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektren von Ga-CFA-6 wurden in Bayreuth am Lehrstuhl für Anorganische Chemie III von Christoph Zehe gemessen. Die chemische Verschiebung der ^1H - und ^{13}C -Spektren wurde auf TMS bezogen. Die Kalibrierung des ^{71}Ga -Spektrums wurde mit einer wässrigen $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung durchgeführt und die chemische Verschiebung des ^{15}N -Spektrums wurde auf Nitromethan und nicht auf flüssigen Ammoniak bezogen. Alle Messungen wurden mit einem 3.2 mm Dreifachresonanzprobenträger und einem Bruker Avance III HD Spektrometer mit einer Feldstärke von 9.4 T aufgenommen. Die Rotationsgeschwindigkeit der Probe wurde für alle Messungen auf 10000 Hz eingestellt. Die $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ -Kreuzpolarisations-Spektren wurden mit einem erhöhten Lock-Puls mit einem linearen Abfall von 66/54 kHz auf 33/27 kHz auf dem ^1H -Kanal aufgenommen. Die Kontaktzeit wurde auf 3 und 5 s bei einer Frequenz von 61 und 50 kHz für die ^{13}C - und ^{15}N -Spektren eingestellt. Breitband-Protonen-Entkopplung konnte durch den Einsatz einer SPINAL-64-Sequenz während der Messung erreicht werden. Dabei wurden die Nutationsfrequenz und Pulslänge auf 73 kHz festgesetzt.

Die DUMBO-Pulslänge für die ^1H -Dumbo-Messung wurde auf 29.5 μs und die Nutationsfrequenz auf 100 kHz eingestellt. Die totale Intervalllänge zwischen den einzelnen DUMBO-Pulsen betrug 5.8 μs mit einer Totzeit von 2.5 μs vor der Messung. Für das

^{71}Ga -Hahn-Echo Experiment wurde eine Nutationsfrequenz von 18 kHz für den 90° -Puls mit einer Echoverzögerung von 29 μs verwendet.

4.1.10 Messungen mit der supraleitenden Quanteninterferenzeinheit

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen mit der supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (*supraconducting quantum interference device*, SQUID) wurden am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg durchgeführt. Dabei kam ein Quantum Design MPMS-XL SQUID Magnetometer mit Heliumkühlung zum Einsatz. Messungen wurden im Bereich von 2 bis 400 K durchgeführt. Für Fe-CFA-6, Mn-CFA-6, CFA-10-as und CFA-10 wurden externe Magnetfelder H mit einer Feldstärke zwischen -50 und 50 kOe verwendet. Zusätzliche Informationen über die magnetischen Eigenschaften von CFA-10-as und CFA-10 wurden außerdem durch Messungen bei 1 und 10 kOe ermittelt. Zudem kam für die Messung von CFA-10 ein Schutzgasprobenträger zum Einsatz. Die Probe wurde in einer Glovebox zwischen zwei Schichten Natriumchlorid gebettet und anschließend unter Argon in einem Schlenkrohr bis zur Messung aufbewahrt.

4.1.11 Dielektrische Spektroskopie

Die Proben für die dielektrische Spektroskopie wurden fein gemörsert und entweder direkt als Pulver eingesetzt oder mit einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 266 MPa zu einem Pellet gepresst. Die Fläche der Pellets betrug 133 mm^2 ($d = 13 \text{ mm}$) und die Dicke der Pellets wurde möglichst genau ermittelt. Das Pellet der Probe von CFA-10 wies beispielsweise eine Dicke von $0.089 \pm 3 \text{ mm}$ auf. Durch die Auftragung von Silberleitpaste auf beiden Seiten der Pellets wurde ein Plattenkondensator erzeugt der mit dünnen Kupferdrähten kontaktiert wurde. Mit einem Frequenz-RESPONSE alpha-Analysator der Firma Novocontrol wurden die Permittivität und die elektrische Leitfähigkeit in einem Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 10 MHz bestimmt. Die Proben temperatur wurde dabei mit einem heizbaren Stickstoff-Kryostaten (Novocontrol Quatro) im Bereich zwischen 120 und 500 K geregelt.

4.1.12 Heizblöcke und Synthesemikrowelle

Die MOF-Ansätze wurden entweder in verschiedenen Heizblöcken oder in einer Synthesemikrowelle durchgeführt. Für die Reaktionen wurden ein Stuart SBH 200DC

Heizblock, ein programmierbarer HTC TH23 Heizblock und ein Barkey Labotherm mobil s Heizblock für größere Ansätze (40 bzw. 120 ml) verwendet.

Zudem wurde für einige Ansätze eine CEM Discover S (2.45 GHz) Synthesemikrowelle verwendet. Durch Mikrowellensynthesen können Reaktionszeiten erheblich verkürzt werden. Zusätzlich ermöglicht der Explorer Autosampler-Aufbau die automatisierte Durchführung von mehreren Reaktionsansätzen nacheinander.

4.2 Synthese und Charakterisierung des 4,4'-Bipyrazol-Liganden (H₂BPZ)

Dieser Abschnitt beschreibt die mehrstufige Synthese des Zielmoleküls 4,4'-Bipyrazolyl. Die Strukturformel des Liganden ist in **Abbildung 4.1** dargestellt. Da einige Zwischenstufen dieser Verbindung sehr reaktiv sind, ist es wichtig alle Reaktionsschritte innerhalb eines kurzen Zeitrahmens durchzuführen, um Nebenreaktionen und somit eine Verringerung der Ausbeute zu verhindern. Alle organischen Synthesen wurden, sofern nicht anders vermerkt unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Einige Reaktionsschritte erforderten den Ausschluss von Wasser. Um dies zu gewährleisten wurden die Apparaturen nach gängiger Praxis ausgeheizt und evakuiert. Dies ist bei den jeweiligen Versuchsschritten gesondert vermerkt. Alle abgebildeten Moleküle sind der Übersichtlichkeit in Skelettformelschreibweise gezeichnet.

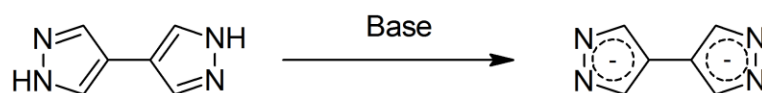


Abbildung 4.1: Skelettformel des bifunktionalen 4,4'-Bipyrazol-Liganden (links) und des 4,4'-Bipyrazolat-Liganden nach der Deprotonierung mittels Base.

Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien waren kommerziell erhältlich und wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung in den Synthesen eingesetzt. In der **Tabelle 4.1** sind alle Feinchemikalien inklusive des kommerziellen Anbieters aufgelistet, die zur Synthese des Liganden verwendet wurden. Die verwendeten Lösungsmittel sind

inklusive Reinheitsgrad und dem jeweiligen kommerziellen Anbieter in **Tabelle 4.2** aufgelistet.

Tabelle 4.1: *Liste der verwendeten Chemikalien.*

Chemikalie	Anbieter
1,4-Dichlorbut-2-in	Sigma-Aldrich
Dimethylamin-Lösung (40 % in Wasser)	Merck
Dimethylformamid	Sigma-Aldrich
Hydrazinhydrat (ca. 50 %)	Alfa Aesar
Kaliumcarbonat	VWR, Prolabo
Kaliumhydroxid (Pellets, techn.)	AppliChem
Natriumdispersion (40 % in Öl)	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid (Pellets, techn.)	Applichem
Oxalylchlorid	Alfa Aesar
Salzsäure (konz.)	VWR, Prolabo
Calciumhydrid	Alfa Aesar
Natriumhydrid, 60 % in Paraffinöl	Merck
Aktivkohle	Fluka

Tabelle 4.2: *Liste der verwendeten Lösungsmittel.*

Lösungsmittel	Reinheit	Anbieter
CDCl_3	99 %	Deutero
Dichlormethan	<i>p. a.</i> (99.9 %)	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	<i>p. a.</i>	Sigma-Aldrich
DMSO-d^6	99 %	Deutero
n-Hexan	tech.	VWR, Prolabo
i-Propanol	99 %	Applichem
Tetrahydrofuran	<i>p. a.</i> (99 %)	VWR, Prolabo
Toluol	99.7 %	Sigma-Aldrich

4.2.1 Synthese von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in

Das für diese Reaktion verwendete Tetrahydrofuran wurde gemäß der Literaturvorschrift getrocknet.^[245] Dazu wurde ein Liter THF mehrere Stunden über Kaliumhydroxid gesiedet, zeitnah zur Versuchsdurchführung abdestilliert und in einem ausgeheizten Stickstoffkolben über Calciumhydrid gelagert.

Zur Darstellung von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in wurde ein Dreihalskolben (5 l) mit 630 g Kaliumhydroxid Pellets vorgelegt und unter ständigem Rühren wurde 850 ml wässrige Dimethylamin-Lösung (40 %) zugetropft. Das entweichende, gasförmige Dimethylamin wird mehrfach über Kaliumhydroxid geleitet und somit von jeglichen wässrigen Verunreinigungen befreit. Nach der Trocknung wird das Dimethylamin in eine vorher gut ausgeheizte Apparatur, bestehend aus einem Dreihalskolben (2 l) mit Tropftrichter und Rückflusskühler (-20 °C, Thermostat, i-Propanol) mit Druckausgleich, eingeleitet und bei -78 °C im Kolben kondensiert (vgl. **Abbildung 4.2**). Um die Gasentwicklung möglichst quantitativ ablaufen zu lassen wurde der Kolben mit der Dimethylamin-Lösung mit sinkender Dimethylaminkonzentration langsam auf 60 °C erwärmt. Nach Abschluss der Gasentwicklung wurden langsam 750 ml trockenes THF zuge tropft. Zu dieser Mischung aus THF und Dimethylamin wurden anschließend 75.0 g (609 mmol) 1,4-Dichlorbut-2-in zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit wurde dabei so gewählt, dass die Innentemperatur der Reaktionsmischung zu keinem Zeitpunkt 20 °C überstieg. Nach der Zugabe wurde die Kältemischung gegen ein Eisbad getauscht und weitere vier Stunden gerührt. Anschließend wurden 16 Stunden bei Raumtemperatur und abschließend noch eine Stunde bei 30 °C gerührt. Dabei siedete das überschüssige Dimethylamin relativ heftig.

Nach Beendigung der Reaktion wurden 500 ml n-Hexan zugegeben. Das ausgefallene weiße Nebenprodukt wurde abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde unter Vakuum (ca. 30 mbar) bei 57-63 °C destilliert. Das Produkt lag als farblose Flüssigkeit vor.

Ausbeute: 75.60 g (539 mmol); 89 %

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 3.029 (s, 4H, 2×CH₂), 2.047 (s, 12H, 2×NMe₂);

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 79.63 (s, -C≡), 47.79 (t, -CH₂-), 43.98 (q, NMe₂).

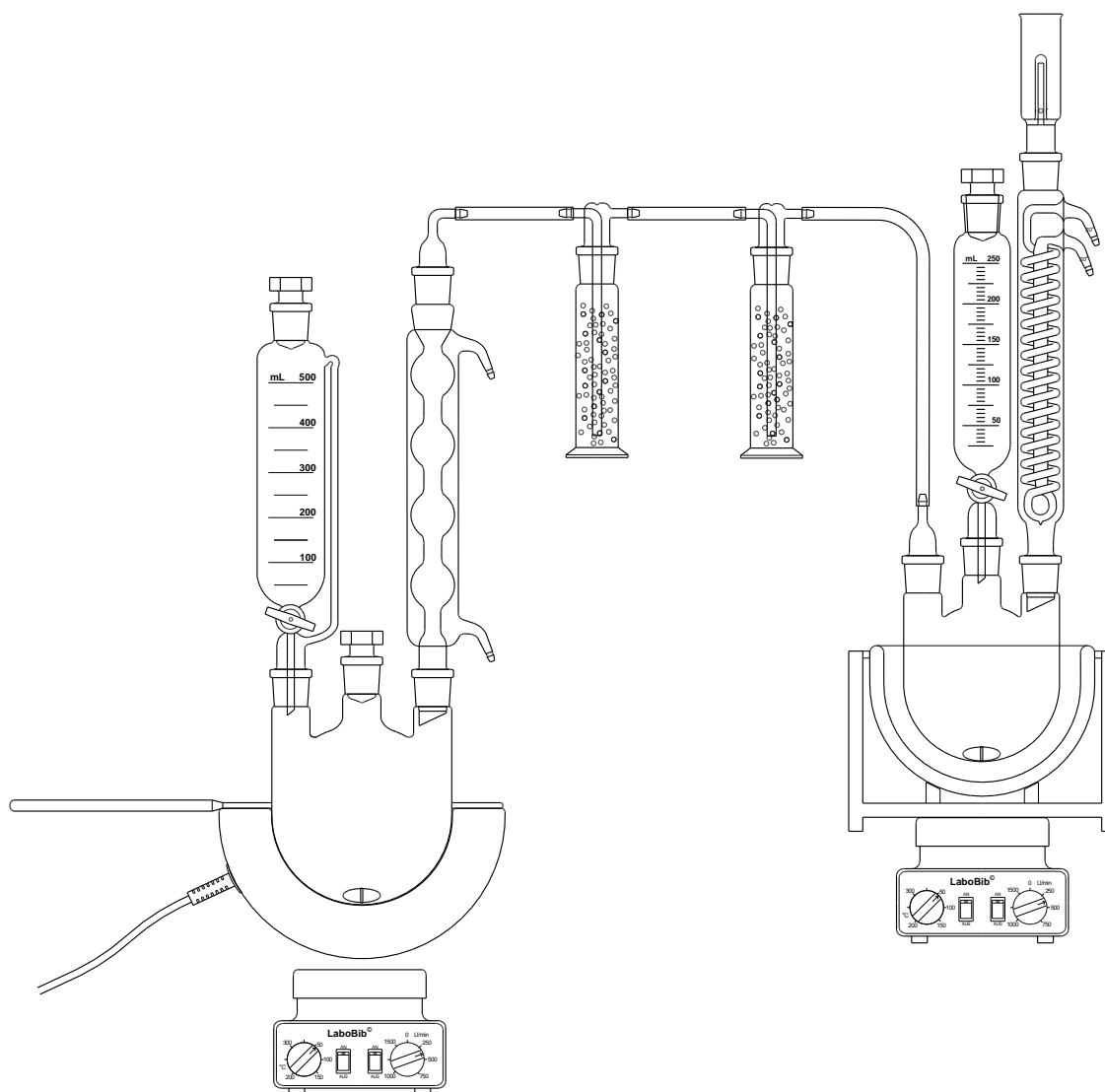


Abbildung 4.2: Versuchsaufbau zur Synthese von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in. Links: Gasentwicklungsapparatur für Dimethylamin aus wässriger Dimethylamin-Lösung (40 %) inklusive Gastrocknung über Kaliumhydroxid-Pellets (Mitte). Rechts: Apparatur zur Kondensation von trockenem Dimethylamin mit Tropftrichter und Überdruckventil.

4.2.2 Synthese von *cis,trans*-1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien

Die Isomerisierung von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in zu *cis,trans*-1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien wurde mittels Natriumdispersion durchgeführt. Da diese Reaktion sehr wasserempfindlich ist, mussten sämtliche Glasgeräte sorgfältig ausgeheizt werden. Alle verwendeten Lösemittel wurden nach der gängigen Literaturvorschrift getrocknet.^[245] Toluol wurde dafür über Calciumhydrid destilliert und gelagert. n-Hexan wurde vor der Reaktion über Natriumhydrid getrocknet und destilliert.

Sicherheitshinweis: Natriumdispersion ist durch die extrem hohe Oberfläche der einzelnen Natriumpartikel sehr reaktiv. Daher ist bei diesem Versuchsschritt größte Vorsicht geboten. Schon kleinste Mengen Wasser können zu einer stark exothermen Reaktion führen!

In einem gut ausgeheizten 250 ml Stickstoffkolben mit Tropftrichter werden 2.0 g (34.8 mmol) Natriumdispersion (40 % in Paraffinöl) vorgelegt. 10 ml trockenes Toluol werden zugegeben und die entstandene Suspension wurde unter Rühren auf 75-80 °C erwärmt. Anschließend wurden 25 ml trockenes Hexan unter starkem Rühren zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 75.50 g (539 mmol) 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in über einen Zeitraum von zwei Stunden zugetropft. Das Produkt wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation (ca. 10 mbar) bei 78-82 °C als leicht gelbliche Flüssigkeit gewonnen.

Ausbeute: 60.85 g (434 mmol); 81 %

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 6.043 (m, 1H, -CH=), 5.170 (m, 2H, 2× =CH-N), 5.025 (m, 1H, -CH=), 2.589 (m, 12H, 2×NMe₂).

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 136.78 (d, =CH-N), 101.24 (d, -CH=), 44.53 (d, =CH-), 40.9 (q, NMe₂).

4.2.3 Synthese von 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien

Das für diese Reaktion verwendete Dichlormethan wurde nach der gängigen Literaturvorschrift getrocknet.^[245] Dafür wurde es mehrere Stunden über Calciumhydrid getrocknet, anschließend abdestilliert und über Molsieb 3A gelagert. Um die Reaktion gut durchführen zu können wurde das Produkt der vorherigen Stufe in zwei Ansätzen mit gleichen Einwaagen umgesetzt.

In einem 2000 ml-Dreihalskolben ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter mit Druckausgleich wurden 600 ml getrocknetes Dichlormethan und 266 ml DMF *p. a.* vorgelegt. Um einen Überdruck in der Apparatur zu vermeiden wurde ein Überdruckventil an den Rückflusskühler angebracht. Unter Rühren wurden 91.7 ml Oxalylchlorid langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Nach zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und weitere 30 Minuten gerührt, ehe 30.5 g (218 mmol) *cis,trans*-1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien zugetropft wurden. Der gebildete weiße Niederschlag färbte sich mit zunehmender Reaktionsdauer orange.

Nach 20 Stunden Rühren wurden nach und nach 160 g Eis zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 2×90 ml Wasser extrahiert. Die vereinigte wässrige Phase wird mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung neutralisiert und über einen Zeitraum von 45 Minuten mit weiteren 630 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Dabei wird das Reaktionsgemisch auf 70 °C erwärmt. Anschließend werden noch 30 Minuten bei 70 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung als Rohprodukt im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

Ausbeute: 25.16 g (128 mmol); 59 %

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 8.97 (s, 2H, -CH=O), 6.96 (s, 2H, -CH=), 3.08 (s, 12H, 2×NMe₂).

4.2.4 Synthese von 4,4'-Bipyrazol (H₂BPZ)

25.16 g (128 mmol) 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien wurden in 100 ml 10 %-iger Natronlauge gelöst und 30 Minuten auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 3 eingestellt. Anschließend wurden 15.5 ml Hydrazinhydrat zugegeben und für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und getrocknet. Das Filtrat wurde erneut mit 10 ml Hydrazinhydrat versetzt und für 3 Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit dem bei Raumtemperatur erhaltenen Rohprodukt vereinigt.

Die vereinigten Rohprodukte (ca. 16.3 g) wurden aus ca. 600 ml DMF/Wasser-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Zur Entfernung der dunklen Verunreinigung wurden 1.5 g Aktivkohle zugegeben und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen des Filtrats wurde erneut filtriert und unter Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknen lag das Produkt als hellbraun glänzende Kristalle vor.

Ausbeute: 14.8 g (110 mmol); 86 %

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm)): 12.7370 (s, 2H, 2×-NH-), 7.8819 (s, 2H, 2×=CH-), 7.6630 (s, 2H, 2×-CH=).

¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm)): 136.36 (d, =N-CH=), 124.50 (d, -NH-CH=), 113.08 (s, -C(=CH)-CH).

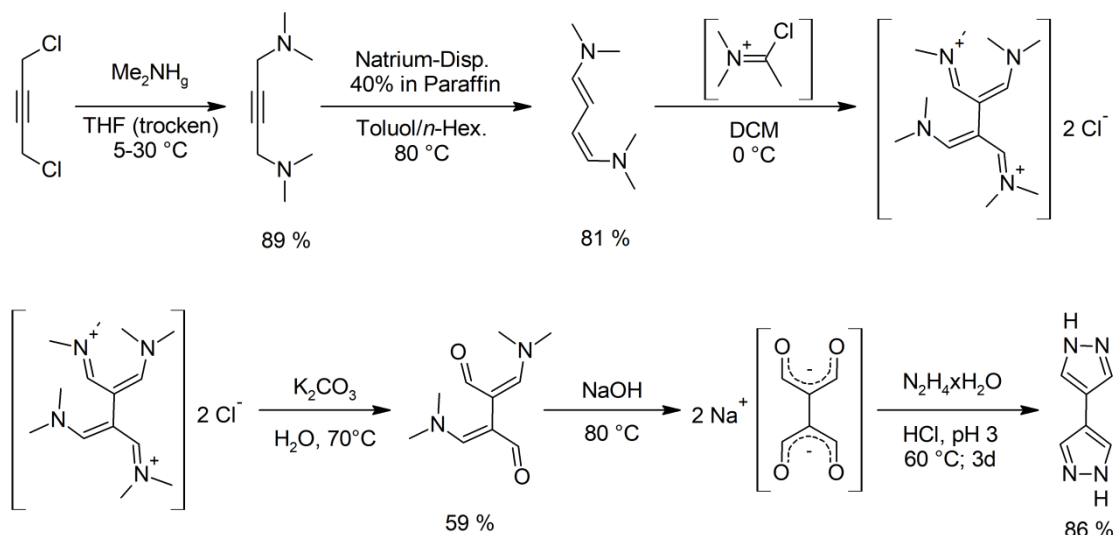


Abbildung 4.3: Syntheschema des H₂BPZ Liganden mit Reaktionsbedingungen und Ausbeuten. Die reaktiven Zwischenstufen in eckigen Klammern wurden nicht aufgereinigt, sondern direkt im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

4.3 Synthese Pyrazolat-basierter Metall-organischer Gerüstverbindungen

Stickstoffbasierte Liganden verhalten sich im Gegensatz zu Carbonsäure-Liganden extrem unterschiedlich. Die Produktklasse der Pyrazole zeichnet sich zum Beispiel durch einen schwach basischen Charakter aus. Das Bestreben dieser Liganden ein Proton abzugeben ist also geringer als das Bestreben ein Proton aufzunehmen. Daher muss die Deprotonierung des Liganden durch Zugabe starker anorganischer Basen erzwungen werden, was meist zur Bildung von unlöslichen Metallhydroxiden führt.^[91]

Durch Koordination der Pyrazolstickstoffatome an die Eisenzentren wird die N-H-Bindung der Pyrazolprotonen gelockert und die Deprotonierung geht leichter vonstatten. Durch die Zugabe schwacher Basen werden diese Protonen abgefangen und aus dem Reaktionsmedium entfernt. Im Falle von Fe-CFA-6 handelt es sich dabei um die Base 2,6-Lutidin. Bei Triazolliganden hingegen, reicht bereits die teilweise Zersetzung des Lösemittels zu basischen Zwischenprodukten aus, um die Liganden zu deprotonieren. Die Synthese von CFA-10 verläuft über einen Zwischenschritt, da zuerst ein Festkörper synthetisiert wird, in dem der Ligand in seiner protonierten Form vorliegt. Durch thermische Behandlung wird der Ligand letztendlich deprotoniert und das MOF erzeugt.

4.3.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Zur Synthese der MOFs wurden einerseits kommerziell erhältliche Metallsalze, andererseits eigens synthetisierte Precursor-Komplexe verwendet. Der 4,4'-Bipyrazol-Ligand wurde, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, synthetisiert und charakterisiert. Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien sind in **Tabelle 4.4** und **Tabelle 4.3** angegeben. Einige Substanzen, wie z. B. der dreikernige Eisenacetatkomplex $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OAc})_6]$, waren nicht bei konventionellen Anbietern erhältlich und wurden daher im Labor synthetisiert und charakterisiert.

Tabelle 4.3: Liste der Lösungsmittel der Komplex- und MOF-Synthesen.

Lösungsmittel	Anbieter
Acetonitril	Merck, Acros
Ethanol	Merck
i-Propanol	Applichem
Methanol, <i>p. a.</i>	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	Applichem
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Sigma-Aldrich, Merck
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Methylformamid	Alfa Aesar
Tetrahydrofuran	Merck

Die Synthese der MOFs erfolgt, sofern nicht anders vermerkt, in verschlossenen 12 ml-Pyrex[®] Röhrchen. Zur Synthese von größeren Einkristallen wurden auch oberflächenfunktionalisierte Pyrex[®]-Röhrchen verwendet. Hierfür wurde eine Lösung von Dichlordimethylsilan in Toluol (5 % v/v) in die vorgetrockneten Pyrex[®]-Röhrchen gegeben, mit einer Verschlusskappe dicht verschlossen und über einen Zeitraum von einer Stunde mehrmals geschüttelt. Anschließend wurde die Lösung entsorgt und die Röhrchen mitsamt den Deckeln mehrmals mit Aceton gespült, bis jegliche Reste der Silanisier-Lösung und der entstandenen Salzsäure entfernt wurden. Im Anschluss wurden die Röhrchen im Trockenschrank getrocknet.

Tabelle 4.4: *Liste der Chemikalien der Komplex- und MOF-Synthesen.*

Chemikalie	Anbieter
Cobalt(III)-acetylacetonat	Merck
2,6-Lutidin	Alfa Aesar, ABCR
Ameisensäure	Merck
Ammonium Eisen(II)-sulfat-Hexahydrat	Merck
Chrom(III)-acetylacetonat	Merck
Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat	Fluka
Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat	Merck
Eisen(II)-acetylacetonat	Sigma-Aldrich
Eisen(II)-chlorid, wasserfrei	Sigma-Aldrich
Eisen(III)-acetylacetonat	Fluka
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	Merck
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat	Merck
Eisenpulver	Merck
Essigsäure	Applichem
Galliumacetylacetonat	Alfa Aesar
Galliumnitrat-Hydrat	Alfa Aesar
Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat	Fluka
Mangan(III)-acetat-Dihydrat	Sigma-Aldrich
Mangan(III)-acetylacetonat	Alfa Aesar
Natriumacetat	Merck
Natriumhydroxid	Merck
Ruthenium(III)-chlorid	Strem, Sigma-Aldrich
Salzsäure	VWR, Prolabo
Triethylamin	Alfa Aesar
Trifluormethansulfonsäure	fluorad

4.3.2 Synthese von Precursor-Komplexen

Eisen(II)-triflat [Fe(OTf)₂]

In einem Zweihalschlenkkolben (250 ml) mit Druckausgleich wurden 1.03 g (18.4 mmol) Eisenpulver unter Stickstoffatmosphäre in konzentrierter Salzsäure gelöst. Das Wasser/HCl-Gemisch wurde unter Vakuum entfernt, der Rückstand mit Acetylchlorid suspendiert und für 30 Minuten gesiedet. Anschließend wurde frisch destillierte Trifluormethansulfonsäure so langsam zugetropft, dass die Gasentwicklung nicht zu stürmisch war. Das resultierende braune Reaktionsprodukt wurde mit Diethylether überschichtet und anschließend filtriert. Der Filtrerrückstand wurde anschließend mit Diethylether nachgewaschen (4×20 ml). Das farblose Produkt wurde anschließend im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Ausbeute: 1.97 g; [Fe(F₃CSO₃)₂] (M = 353.8 g mol⁻¹): 6.99 mmol; 38 %.

Tris(tetrahydrofuran)chrom(III)-chlorid [CrCl₃(THF)₃]

In einem Zweihalskolben mit Trockenrohr und Rührfisch wurden 3.5 g (13.2 mmol) Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat in 20 ml THF gelöst. Anschließend wurden 35 ml Trimethylsilylchlorid langsam unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht stehengelassen und die Zielverbindung [CrCl₃(THF)₃] kristallisierte als violetter Pulver aus. Das Reaktionsprodukt wurde unter vermindertem Druck abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Exsikkator aufbewahrt.

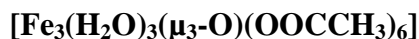
Ausbeute: 3.35 g; [CrCl₃(C₄H₈O)₃] (M = 373.0 g mol⁻¹): 8.9 mmol; 68 %.

Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)-chlorid [RuCl₂(DMSO)₄]

522 mg (2.0 mmol) Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat (RuCl₃·xH₂O, x ≈ 3) wurden in 50 ml Ethanol für drei Stunden unter Rückfluss gesiedet. Der schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde mit 4 ml Dimethylsulfoxid versetzt und zwei Stunden gesiedet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 16 ml Aceton versetzt und über Nacht stehengelassen. Die hellgelben Kristalle des Reaktionsprodukts wurden abfiltriert und mit etwas Aceton gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 600 mg; [RuCl₂(C₂H₆SO)₄] (M = 483.9 g mol⁻¹): 1.24 mmol; 62 %.

Synthese des Hexaacetatotriaquomonoxidtriseisen(II,III)-Komplexes



Der Komplex wurde nach einer leicht abgewandelten Versuchsvorschrift von Feng *et al.* synthetisiert.^[246] Hierfür wurden in einem 250 ml-Erlenmeyerkolben 6.00 g (15 mmol) Ammoniumeisen(II)-sulfat in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren eine wässrige Lösung, bestehend aus 3.00 g (7.5 mmol) Eisen(III)nitrat-Nonahydrat in 50 ml Wasser, zu gegeben. 30 g Natriumacetat wurden in 50 ml Wasser gelöst und zur braunen Fe(II)/Fe(III)-Lösung gegeben. Der entstandene dunkelbraune Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen bis, die löslichen, braunen Nebenprodukte entfernt waren. Anschließend wurde das hellbraune Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.80 g; $[\text{Fe}_3\text{O}_{16}\text{C}_{12}\text{H}_{24}]$ ($M = 591.9 \text{ g mol}^{-1}$): 6.4 mmol; 86 %.

4.3.3 Synthese von M-CFA-6 $[\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{BPZ})]$ ($M = \text{Fe, Ga, Mn}$)

Um neue Verbindungen des 4,4'-Bipyrazol-Liganden mit Übergangsmetallen zu synthetisieren wurde versucht MIL-53-artige Strukturen mit dreiwertigen Metallzentren zu erzeugen. Dafür wurden anfangs Eisen und Mangan ausgewählt da beide relativ stabil in der Oxidationsstufe +III vorliegen. Zur genaueren Charakterisierung von CFA-6 war es nötig Festkörper-NMR-Spektroskopie an CFA-6 durchzuführen. Hierfür wurde die CFA-6-Familie um Ga-CFA-6 erweitert, da die Eisen-Kationen, aufgrund des annähernd gleichen Ionenradius, problemlos gegen Ga^{III} -Kationen substituiert werden können. Da der ^{71}Ga -Kern eine NMR-aktive Spezies darstellt, ist dieser Austausch eine gängige Methode um isostrukturelle Komplexverbindungen mit Fe^{III} -Zentren mittels MAS-NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

4.3.4 Synthese von Fe-CFA-6

Um Fe-CFA-6 zu synthetisieren wurden 53.6 mg (0.4 mmol) 4,4'-Bipyrazol zu einer Lösung von 70.6 mg (0.2 mmol) Eisen(III)acetylacetonat in 4 ml DMAc zugeben. Anschließend wurden 0.1 ml 2,6-Lutidin zugetropft und bei 130 °C unter solvothermalen Bedingungen für drei Tage zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert und je dreimal mit 2 ml DMAc und 2 ml. MeOH gewaschen. Das schwarzglänzende Produkt liegt als blockförmige Einkristalle vor.

Ausbeute: 34.1 mg; $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_4)]$ ($M = 205.0 \text{ g mol}^{-1}$): 0.12 mmol; 60 %

ATR-IR-Banden (cm^{-1}): 3225 (br), 1618 (br), 1500 (s), 1416 (w), 1378 (s), 1263 (vs), 1149 (vs), 1033 (vs), 1001 (w), 1394 (s), 1276 (vs), 1169 (s), 1044 (vs), 1013 (s).

CHN-Analyse $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{BPZ})] \cdot \text{DMAc}$ ($M = 292.06 \text{ g/mol}$): 40.1 % C, 23.6 % N, 4.5 % H (ber.); C 39.8 %, N 23.3 % H: 4.0 % (gef.).

Um größere Einkristalle von Fe-CFA-6 zu erhalten wurde die Reaktion in oberflächenmodifizierten Pyrex[®]-Röhrchen durchgeführt. Durch die hydrophobe Oberfläche konnte die Keimbildung an Oberflächendefekten vermieden werden und Einkristalle mit Abmessungen von bis zu $70 \times 15 \times 15 \text{ } \mu\text{m}^3$ (L×B×H) erhalten werden.

4.3.5 Synthese von Mn-CFA-6

Die Synthese von Mn-CFA-6 wurde analog zur Synthese von Fe-CFA-6 mit Mangan(III)acetat anstelle von Fe(III)acetylacetonat durchgeführt. Demnach wurden 53.6 mg (0.4 mmol) 4,4'-Bipyrazol zu einer Lösung von 53.6 mg (0.2 mmol) Mangan(III)acetat in 4 ml DMAc zugegeben. Anschließend wurden 0.1 ml 2,6-Lutidin zugegeben und bei 130 °C unter solvothermalen Bedingungen für drei Tage zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde das dunkelbraune, kristalline Produkt abfiltriert und dreimal mit jeweils 2 ml DMAc und 2 ml MeOH gewaschen.

Ausbeute: 12.3 mg; $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_4)]$ ($M = 204.0 \text{ g mol}^{-1}$): 0.038 mmol; 19 %

ATR-IR-Banden (cm^{-1}): 3210 (br), 1620 (br), 1500 (s), 1412 (w), 1393 (w), 1378 (s), 1354 (w), 1318 (w), 1265 (s), 1240 (w), 1186 (w), 1161 (w), 1146 (vs), 1038 (vs), 1009 (s), 987 (w), 919 (vs), 826 (vs).

4.3.6 Synthese von Ga-CFA-6

Um CFA-6 mit Galliumzentren zu erhalten wurden 26.8 mg (0.2 mmol) 4,4'-Bipyrazol zu einer Lösung aus 73.4 mg (0.2 mmol) Gallium(III)acetylacetonat und 4 ml NMF zugegeben. Anschließend wurden 0.1 ml Lutidin zugetropft und das Reaktionsgemisch bei 130 °C unter solvothermalen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde das kristalline, farblose Produkt abfiltriert und nacheinander mit je dreimal 2 ml NMF und dreimal 2 ml MeOH gewaschen.

Ausbeute: 43.2 mg; $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_4)]$ ($M = 218.0 \text{ g mol}^{-1}$): 0.15 mmol; 75 %

ATR-IR-Banden (cm^{-1}): 3606 (br) 3359 (br), 1614 (br), 1513 (s), 1394 (s), 1276 (vs), 1169 (s), 1044 (vs), 1013 (s).

CHN-Analyse $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{BPZ})]\cdot\text{NMF}$ ($M = 277.01 \text{ g/mol}$): C 34.8 %, N 23.1 %, H: 3.9 % (gef.); C 34.7 %, N 25.3 %, H 3.6 % (ber.).

4.3.7 Synthese von CFA-10

Für die Synthese von CFA-10 wurde ein Precursor-Komplex eingesetzt, der zuerst synthetisiert werden musste. Dabei handelt es sich um den gemischt-valenten Komplex $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$. Die Umsetzung des Liganden mit dem Komplex erfolgt mit Ameisensäure als Modulator, weshalb der Ligand in der entstandenen, nicht-porösen Festkörperverbindung CFA-10-as in seiner protonierten Form vorliegt. Durch thermische Aktivierung des Festkörpers ist eine irreversible Phasentransformation zur porösen Gerüstverbindung CFA-10 möglich.

4.3.7.1 Synthese von CFA-10-as

Vom gemischt-valenten Eisenkomplexes $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$ wurden 30 mg (0.075 mmol) mit 26.8 mg (0.2 mmol) 4,4'-Bipyrazol und 2 ml NMP versetzt. Zu dieser Suspension wurden 0.2 ml Ameisensäure gegeben. Das verschlossene Reaktionsröhrchen wurde für eine Minute im Ultraschallbad bei Raumtemperatur behandelt, ehe es für drei Tage bei 130 °C in einen Heizblock gestellt wurde. Nach der Reaktion lagen große leicht bräunliche Kristalle vor. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und mehrmals mit NMP und i-Propanol gewaschen und getrocknet. Da das Produkt an Luft altert wurden die Kristalle von CFA-10, sofern sie nicht direkt weiterverwendet wurden, unter Argon aufbewahrt.

Ausbeute: 44.8 mg; $[\text{Fe}(\text{OOCH})_2(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_6)]$ ($M = 280.0 \text{ g mol}^{-1}$): 0.16 mmol; 80 % (bezogen auf H_2BPZ)

ATR-IR-Banden (cm^{-1}): 3116 (m), 2950 (vbr), 2849 (m), 1596 (vbr), 1529 (br) 1494 (w) 1380 (s), 1348 (s), 1302 (s), 1265 (w), 1242 (w), 1162 (vs) 1145 (vs) 1045 (vs), 955 (s) 916 (vs), 860 (br), 814 (s), 771 (br), 656 (vs), 620 (vs).

CHN-Analyse: C 34.25 %, N 20.92 %, H 2.54 % (gef.); C 34.29 %, N 20.01 %, H 2.88 % (ber.).

Um größere Mengen CFA-10-as zu synthetisieren, wurde der Ansatz verzehnfacht und in einem 40 ml Glasrohr mit Teflondeckel für 3 Tage zur Reaktion gebracht.

4.3.7.2 Thermische Phasentransformation zu CFA-10

Um CFA-10 zu erzeugen wurde CFA-10-as im Stickstoffstrom erhitzt. Vor der thermischen Aktivierung wurde der Probenhalter mindestens eine Stunde lange mit Stickstoff gespült um Sauerstoffreste aus dem Ofen zu entfernen. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf 320 °C erhitzt, wobei die irreversible Phasenumwandlung zu CFA-10 quantitativ ablief. Die Probe wurde nach dem Abkühlen aus dem Ofen entfernt und unter Argonatmosphäre gelagert.

4.3.8 Synthese von CFA-11-as

Für die Synthese von CFA-11-as wurde der gleiche Precursor-Komplex eingesetzt, wie im Fall von CFA-10-as. Dabei handelt es sich um den gemischt-valenten Komplex $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$. Die Umsetzung des Liganden mit dem Komplex erfolgt mit Essigsäure als Modulator, weshalb der Ligand in der entstandenen, nicht-porösen Festkörperverbindung CFA-11-as in seiner protonierten Form vorliegt. Durch thermische Aktivierung des Festkörpers ist eine irreversible Phasentransformation zur porösen Gerüstverbindung CFA-11 möglich.

13.4 mg (0.1 mmol) 4,4'-Bipyrazol werden mit 30 mg (0.075 mmol) $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$ in ein Pyrex[®]-Röhrchen gefüllt und mit 4 ml NMP versetzt. Anschließend wurden 0.4 ml Essigsäure zugegeben und das Gemisch für eine Minute im Ultraschallbad behandelt, bevor es für drei Tage bei 130 °C im Heizblock zur Reaktion gebracht wurde. Aus dem Reaktionsgemisch konnten große dunkle Kristalle gewonnen werden. Nach der Filtration wurde das Reaktionsprodukt mit NMP und i-Propanol gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 22.4 mg; $[\text{Fe}_2(\text{OOCCH}_3)_2(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_6)]$ ($M = 482.0 \text{ g mol}^{-1}$): (0.046 mmol); 46 % (bezogen auf H_2BPZ)

ATR- IR-Banden (cm^{-1}): 3154 (w), 3121 (s), 3056 (w), 2974 (w), 2930 (w), 2882 (w), 1563 (br), 1400 (vb), 1339 (s), 1308 (w), 1151 (s), 1048 (s), 1015 (w), 967 (s), 951 (w), 932 (w), 910 (s), 880 (s), 858 (w), 806 (br), 678 (w) 652 (br), 612 (vs), 500 (w).

5 Ergebnisteil und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert. Dabei untergliedert sich das Kapitel in unterschiedliche Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird die Synthese des verwendeten organischen Liganden beschrieben. In den darauffolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der MOF-Synthesen der Verbindungen CFA-6, CFA-10 und CFA-11 (CFA, *Coordination Framework Augsburg University*) gezeigt und die einzelnen Gerüstverbindungen strukturell charakterisiert. Dabei liegt der Fokus in Abschnitt 5.2 auf der Erzeugung einer MOF-Struktur analog zu MIL-53 ($[M(\text{BDC})(\text{OH})]$, $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) mit dreiwertigen Metallzentren und 4,4'-Bipyrazolat (BPZ^{2-}) als Liganden. Die lösemittelfreien Strukturen weisen daher die Summenformel $[M(\text{BPZ})(\text{OH})]$ auf ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}$). Zusätzlich zur Struktur wurden die thermische Stabilität und weitere physikalische Eigenschaften dieser Materialien wie z. B. die Sorptionseigenschaften, die magnetischen Eigenschaften und die optoelektronischen Eigenschaften untersucht.

In Abschnitt 5.3 wird eine Strategie entwickelt, eine Gerüststruktur mit Eisen(II)-Zentren und dem 4,4'-Bipyrazolat-Liganden zu erzeugen. Durch solvothermale Synthese gelang dies jedoch nicht, weshalb ein Umweg über ein nicht poröses Koordinationspolymer gegangen werden musste. Die resultierenden Verbindungen CFA-10 und CFA-11 wurden ebenfalls strukturell charakterisiert und auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht.

5.1 Synthese und Charakterisierung des 4,4'-Bipyrazol-Liganden

Der 1H-Pyrazol-Ligand ist ein häufig verwendeter Strukturbaustein in der Komplexchemie. Die Besonderheit dieses Liganden liegt dabei darin, dass die protonierte Grundform eine Koordinationsstelle in Form eines freien Elektronenpaares am Stickstoffatom besitzt. Durch Deprotonierung des zweiten Stickstoffatoms ändert sich die Orbitalhybridisierung des Stickstoffatoms und ein zweites Elektronenpaar steht zur Bildung einer Koordinationsverbindung bereit. Somit kann durch Deprotonierung ein zweizähniger Ligand erzeugt werden, der, sofern er an zwei Metallzentren koordiniert ist, als Brückenligand fungiert. Bereits vor 40 Jahren konnten so eindimensionale Koordinationspolymere erzeugt werden.^[247] Im Zuge der Entdeckung der MOFs wurde un-

tersucht ob sich eine Verknüpfung derartiger Polymerstränge durch die Verwendung von bifunktionalen Pyrazolmolekülen realisieren lassen würde. Daher wurden Wege gesucht um 1*H*-Pyrazol am Kohlenstoffatom in Ringposition vier zu verbinden.^[248] Die Synthese von Pyrazolmolekülen ist grundsätzlich nicht sehr schwierig, da eine Schiffbasenreaktion von Dialdehydgruppen in γ -Stellung mit Hydrazinhydrat bereits zum Erfolg führt.^[249] Die simple Verknüpfung zweier Pyrazolringe über die beiden Kohlenstoffatome an Ringposition vier über eine C-C-Kupplungsreaktion ist nicht möglich,^[248] weshalb einige Reaktionsschritte erforderlich sind um die reaktive Aldehydspezies zu erhalten. Die Synthese des 4,4'-Bipyrazol-Liganden ist sehr gut in der Literatur dokumentiert.^[249,250] Dennoch wurde die Syntheseroute stetig optimiert, da die ursprüngliche Route neun Syntheseschritte benötigte.^[249,251]

Die Synthese verläuft ausgehend von 1,4-Dichlorbutin als nucleophile Substitution zu 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in. Im zweiten Schritt wird eine basenkatalysierte Umlagerung des Butins mit Natrium-Dispersion zum *cis,trans*-Butadien durchgeführt. Anschließend wird eine Vilsmeier-Reaktion mit Oxalylchlorid und DMF durchgeführt. Die Aufarbeitung dieses Reaktionsschrittes erfordert die Verwendung großer Mengen an Perchloratsalzen,^[108] die bekanntlich ein gewisses Gefahrenpotential aufweisen. Um dies zu vermeiden, wird die reaktive Zwischenstufe aus Abschnitt unter geringem Ausbeuteverlust direkt zu 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien umgesetzt.^[252] Anschließend wird noch unter basischen Bedingungen das Tetraaldehyd erzeugt, welches direkt mit Hydrazinhydrat zum Zielmolekül umgesetzt wird. Die komplette Syntheseroute umfasst inzwischen nur noch vier Stufen und ist in relativ großen Mengen problemlos durchführbar (vgl. Reaktionsschema in **Abbildung 5.1**). Einige weitere Änderungen betrafen die Auswahl der Lösemittel. So wurde z. B. in der ersten Stufe Benzol gegen THF ersetzt. Die gesamte Ausbeute über alle Stufen beträgt ca. 37 %, während die kombinierte Ausbeute über alle Schritte der einzelnen Literaturstellen 39 % beträgt. Die direkte Kopplung von an 4-Position funktionalisierten Pyrazolmolekülen mit Schutzgruppen an den N-H-Funktionen wäre prinzipiell möglich, durch die Funktionalisierungen und die Verwendung eines Palladiumkatalysators ist dieses Variante jedoch sehr aufwändig und ist nur mit geringer Ausbeute von 27% durchführbar.^[253]

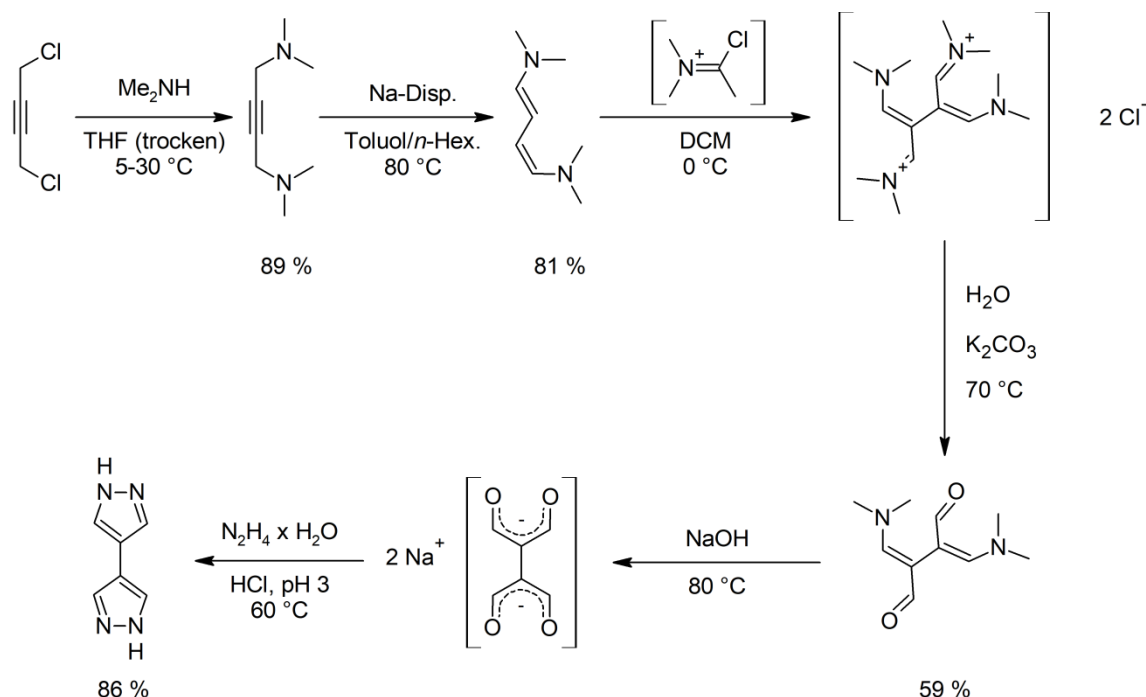


Abbildung 5.1: Syntheseschema der vierstufigen Reaktion von 4,4'-Bipyrazolyl ausgehend von 1,4-Dichlorbutin. In eckigen Klammern sind reaktive Zwischenstufen angegeben die *in situ* erzeugt wurden und nicht aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und charakterisiert wurden. Die Ausbeute über alle Schritte beträgt 37 % (Literatur: 39 %).

5.2 Synthese und Charakterisierung von CFA-6 [M(BPZ)(OH)] (M = Fe, Ga, Mn)

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung der 3D-Netzwerke mit dem Namen CFA-6 beschrieben. Dafür werden dreiwertige Metallzentren in oktaedrischer Koordination mit dem H₂BPZ-Liganden und Hydroxylbrücken zu einer MIL-53-artigen Struktur verknüpft.

5.2.1 Isomorphie von Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6

Um die Struktur von Fe-CFA-6 restlos aufzuklären wurde die Isomorphie der beiden Verbindungen Fe- und Ga-CFA-6 ausgenutzt. Isomorph sind jene Verbindungen, die durch Austausch oder Ersetzen eines oder mehrerer Atome im Kristallgitter entstehen, ohne die Kristallstruktur zu beeinflussen. Dies ist nur für Atome möglich, auf die die Goldschmidt'sche Regel zutrifft. Die Goldschmidt'sche Regel besagt, dass isomorphe Verbindungen nur entstehen können wenn sich die Ionenradien der entsprechenden

Elemente um maximal 15 % unterscheiden.^[254] Da dies für die Ionenradien von Gallium(III) und Eisen(III) zutrifft, wurden Versuche unternommen um Ga-CFA-6 herzustellen. Leider gelang es nicht eine Syntheseroute für Ga-CFA-6 Einkristalle zu entwickeln, die für die Einkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten. Die Kristallinität der Gallium-Proben war dennoch sehr hoch. Hohe Kristallinität von Festkörperproben ist aber nicht nur für die Suche nach Einkristallen von Vorteil. Auch durch Röntgenpulverdiffraktometrie können wichtige Informationen gesammelt werden, die zur Strukturaufklärung beitragen können. In **Abbildung 5.2** sind die Pulverdiffraktogramme aller CFA-6-Verbindungen gezeigt. Wie unschwer zu erkennen ist, ähneln sich die Reflexlagen der Diffraktogramme von Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6 stark, wohingegen sich einige Reflexe im Pulverdiffraktogramm von Mn-CFA-6 deutlich unterscheiden. Die Ähnlichkeit der Reflexlagen in den Pulverdiffraktogrammen von Ga- und Fe-CFA-6 legt nahe, dass die beiden Verbindungen isomorph sind. Die strukturellen Informationen, die für das Gerüst von Ga-CFA-6 ermittelt werden können, gelten also auch für Fe-CFA-6 und umgekehrt.

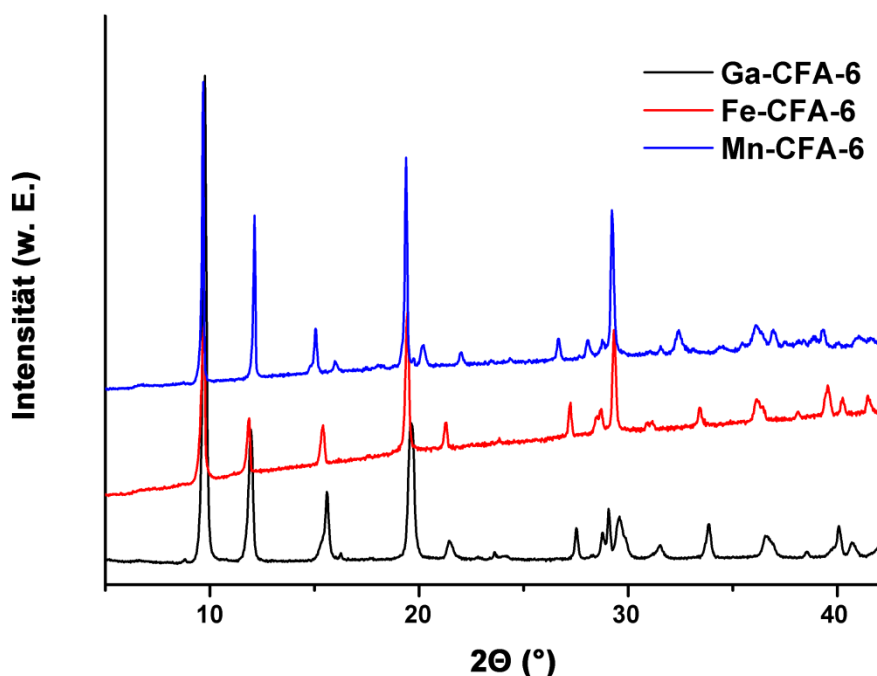


Abbildung 5.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von Ga-, Fe- und Mn-CFA-6.

Zusätzlich zu den Röntgenpulverdiffraktogrammen können über Infrarot-Spektroskopie Informationen über funktionelle Gruppen der organischen Moleküle gesammelt werden. Bei der Untersuchung von MOFs kann mittels IR-Spektroskopie der Einbau des Linkers in das Netzwerk nachgewiesen werden. Außerdem können Indizien gesammelt werden, ob das Linkermolekül deprotoniert vorliegt oder nicht, oder ob beispielsweise Hydroxylgruppen im Netzwerk oder in den Poren auftreten. Die Infrarotspektren von Ga-, Fe- und Mn-CFA-6 wurden mit der ATR-Einheit aufgenommen und sind in **Abbildung 5.3** gezeigt. Das Spektrum des protonierten Liganden ist in grün gezeigt. Die intensivsten Schwingungsbanden des Liganden sind in allen Spektren wiederzufinden. Der Ligand liegt demnach in allen Verbindungen vor.

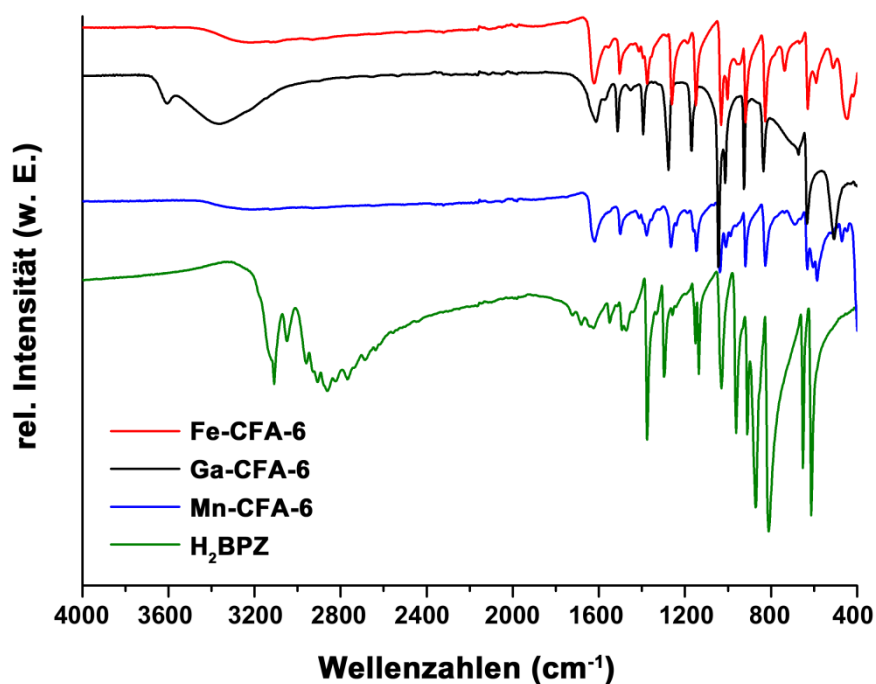


Abbildung 5.3: ATR-Infrarot-Spektren von Ga-, Fe- und Mn-CFA-6 und des protonierten Linkermoleküls H_2BPZ .

Die Spektren von Fe-CFA-6 und Mn-CFA-6 ähneln sich im Bereich zwischen 4000 und 800 cm^{-1} sehr stark. Demnach ist das Verknüpfungsschema von Fe-CFA-6 und Mn-CFA-6 vermutlich identisch oder sehr ähnlich. Das Spektrum von Ga-CFA-6 weist im Bereich zwischen 1700 und 800 cm^{-1} die gleichen Schwingungsbanden wie die beiden anderen Verbindungen auf, wenngleich mit einer leichten Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen.

ren Wellenzahlen. Zusätzlich sind zwei Banden bei 3600 und 3350 cm^{-1} exklusiv enthalten. Die Bande bei 3600 cm^{-1} kann einer O-H-Schwingung zugeordnet werden, während die Bande bei 3350 cm^{-1} vermutlich intensiven Wasserstoffbrückenbindungen zuzuordnen ist. Ein Grund dafür könnte sein, dass sich nach der Filtration, und dem damit verbundenen Waschen, Methanol in den Poren des MOFs befinden könnte. Auffällig ist in allen Fällen eine intensive Bande bei ca. 1600 cm^{-1} die vorzugsweise bei C=O-Schwingungen auftritt. Da sich diese Schwingungen sehr leicht anregen lassen, reichen schon kleinste Mengen von Carboxylgruppen um eine stark ausgeprägte Bande im Spektrum zu erzeugen. Da zur Synthese für alle Verbindungen Amide (DMAc, NMF) als Lösemittel verwendet wurden, ist das Auftreten dieser Banden nicht sonderlich verwunderlich.

Werden die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie und der IR-Spektroskopie verglichen, so fällt auf, dass sich die IR-Schwingungen von Mn-CFA-6, Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6 sehr ähnlich sind. Beim Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme wird deutlich, dass sich die Verbindungen Mn-CFA-6 und Fe-CFA-6 zwar ähneln, einige Reflexe jedoch exklusiv bei Mn-CFA-6 auftreten. Ga-CFA-6 hingegen zeigt die gleichen Reflexe wie Fe-CFA-6. Demnach sind die Elementarzellen von Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6 isomorph, während die Elementarzelle von Mn-CFA-6 etwas anders aufgebaut ist. Demnach sind Ga-CFA-6 und Fe-CFA-6 isomorph, also kristallographisch identisch, während Mn-CFA-6 und Fe-CFA-6 isostrukturell, also im Sinne der chemischen Verknüpfung mehr oder weniger identisch sind, jedoch eine unterschiedliche Elementarzellgeometrie aufweisen.

5.2.2 Synthese und Charakterisierung der M-CFA-6 Familie

Die Synthese der CFA-6-Familie erfolgte unter solvothermalen Bedingungen in Pyrex[®]-Röhrchen mit Verschlusskappen. Solvothermale Bedingungen sind für viele MOF-Synthesen von großer Bedeutung, da durch das abgeschlossene Reaktionsgefäß Druck entsteht der für viele Reaktionen notwendig ist. Druck wird aufgebaut, da Reaktionspartner, Lösemittel, deren Zersetzungsprodukte oder Lösemittelverunreinigungen bei den angewendeten Reaktionstemperaturen, in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck, in die Gasphase übergehen. Dies ist oft durch das Entweichen von Druck beim erstmaligen Öffnen der Reaktionsröhrchen bemerkbar. Im Fall der CFA-6-Netzwerke entsteht nur bei der Synthese von Ga-CFA-6 etwas Druck, da sich das verwendete Lösungsmittel *N*-

Methylformamid bei der Reaktionstemperatur von 130 °C teilweise zersetzt und somit flüchtige Komponenten erzeugt. Nach der Synthese der Verbindungen werden die Versuchsansätze unter dem Mikroskop betrachtet. Dies liefert erste, qualitative Erkenntnisse über die Phasenreinheit des Reaktionsprodukts. In **Abbildung 5.4** sind Mikroskopie-Aufnahmen von Fe-CFA-6, Ga-CFA-6 und Mn-CFA-6 gezeigt. Wie unschwer zu erkennen ist, lag Fe-CFA-6 unter den beschriebenen Versuchsbedingungen als schwarzes, einkristallines Material vor. Die Kristallgrößen aus unterschiedlichen Versuchsansätzen maßen in der Ausdehnungsrichtung mit der größten Ausdehnung zwischen 10 bis 70 μm .

Im Fall von Mangan-CFA-6 lagen ähnlich geformte, rötlich braune Kristalle vor. Diese waren jedoch nicht perfekt einkristallin, da in allen untersuchten Kristallen mindestens einfache Kristallzwillinge vorliegen, die an den Korngrenzen in der Mitte der Kristalle zu erkennen sind. Dieses Phänomen bereitete auch große Probleme bei der Lösung der Einkristallstruktur, da in den untersuchten Kristallen oftmals auch drei oder mehr Kristalldomänen vorlagen. Dennoch konnte ein Datensatz mit ausreichender Datenqualität aufgenommen und bearbeitet werden.

Im Gegensatz dazu war es, trotz großer Anstrengungen, nicht möglich Einkristalle von Ga-CFA-6 zu erhalten. Die Kristallite von Ga-CFA-6 wuchsen sternförmig in alle Raumrichtungen. Die Dicke der einzelnen Kristallnadeln betrug jedoch weniger als 5 μm . Somit konnten auch durch Zerschneiden dieser Kristallite keine geeigneten Einkristalle für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie erhalten werden. (vgl. **Abbildung 5.4 b**).

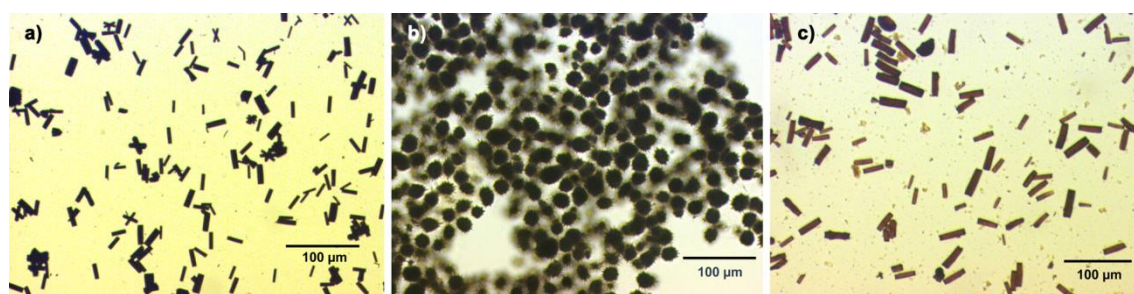


Abbildung 5.4: Mikroskopie-Aufnahmen von a) Fe-CFA-6, b) Ga-CFA-6 und c) Mn-CFA-6.

Generell auffällig bei der CFA-6-Familie ist, dass der Ligand entweder im stöchiometrischen Verhältnis (Ga) oder im Überschuss (Fe, Mn) eingesetzt werden musste um kris-

talline Produkte zu erhalten. Dies ist eher ein Nachteil, da der Ligand durch die in Absatz 4.1 beschriebene, vierstufige Synthese hergestellt werden musste. Im Gegensatz dazu waren die verwendeten Metallsalze kommerziell erhältlich. Daher wurden die Reaktionsansätze von Mn-CFA-6 und Fe-CFA-6 gesammelt und der Ligand durch Fällung mit konzentrierter Salzsäure zurückgewonnen.

Die Kristallstruktur von Fe-CFA-6 konnte mit Hilfe der Daten, die mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie erhalten wurden, weitgehend aufgeklärt werden. Dafür wurde ein geeigneter Einkristall direkt aus der Mutterlauge extrahiert und bei 100 K gemessen. Mehrere Kristalle die nach Filtration und Trocknung gemessen wurden, streuten die Röntgenstrahlung so schlecht, dass anhand dieser Messdaten keine Strukturlösung erhalten werden konnte. Deshalb waren die Poren des Netzwerks mit Lösemittel oder Lösemittelfragmenten gefüllt. Die Restelektronendichte in den Poren des Netzwerks beeinträchtigte die Strukturaufklärung, da im Fall von MOFs oftmals eine Fehlordnung des Lösemittels die Strukturlösung deutlich erschwert. Da sich die für MOF-Synthesen verwendeten Lösemittel (wie z. B. DMF, NMF, DMAc) bei erhöhten Temperaturen und in Kontakt mit Metallkationen als Katalysatoren häufig zersetzen, konnte nicht restlos aufgeklärt werden ob die Restelektronendichte von fehlgeordneten Lösemittelmolekülen oder geladenen Lösemittelfragmenten hervorgerufen wurde. Zudem war es auch eingangs nicht möglich zu bestimmen, ob das zwischen den Eisenzentren verbrückende Sauerstoffatom von einem Oxid, Hydroxid oder Wassermolekül stammte.

Die Lösung der Kristallstruktur von Fe-CFA-6 ist in **Abbildung 5.5** dargestellt. Die Protonen wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet. Die Struktur von Fe-CFA-6 lässt sich wie folgt beschreiben: Oktaedrisch koordinierte Eisenzentren liegen als lineare Ketten in der kristallographischen *b*-Richtung vor. Die $[\text{Fe}(\text{N})_4(\text{O})_2]$ -Oktaeder sind gewinkelt über die Sauerstoffatome eckenverknüpft. Die verbleibenden vier Koordinationsstellen an jedem Eisenzentrum sind über die Stickstoffatome des BPZ-Liganden so verbunden, dass ein 3D-Netzwerk aufgespannt wird. Die Bindungslängen der Fe-N-Bindungen beträgt 2.101 Å. Diese Werte passen sehr gut zu den Werten von fünfkernigen Fe^{III} -Komplexen mit Hydroxyl- und Pyrazolatbrücken.^[255] Ein vergleichbarer Wert für die Fe-N-Bindungslänge wurde in achtkernigen Eisenkomplexen mit Pyrazolat-Liganden festgestellt. In diesen Verbindungen liegt die Fe-N-Bindungslänge zwischen 2.002 und 2.101 Å.^[256] Die Fe-O-Bindungslänge wurde mit 1.983 Å bestimmt. Der Fe-OH-Bindungsabstand der strukturell verwandten Verbindung MIL-53(Fe) beträgt

1.946 Å und ist demnach sehr ähnlich.^[257] Somit könnte eine Fe-OH-Brücke in Fe-CFA-6 vorliegen.

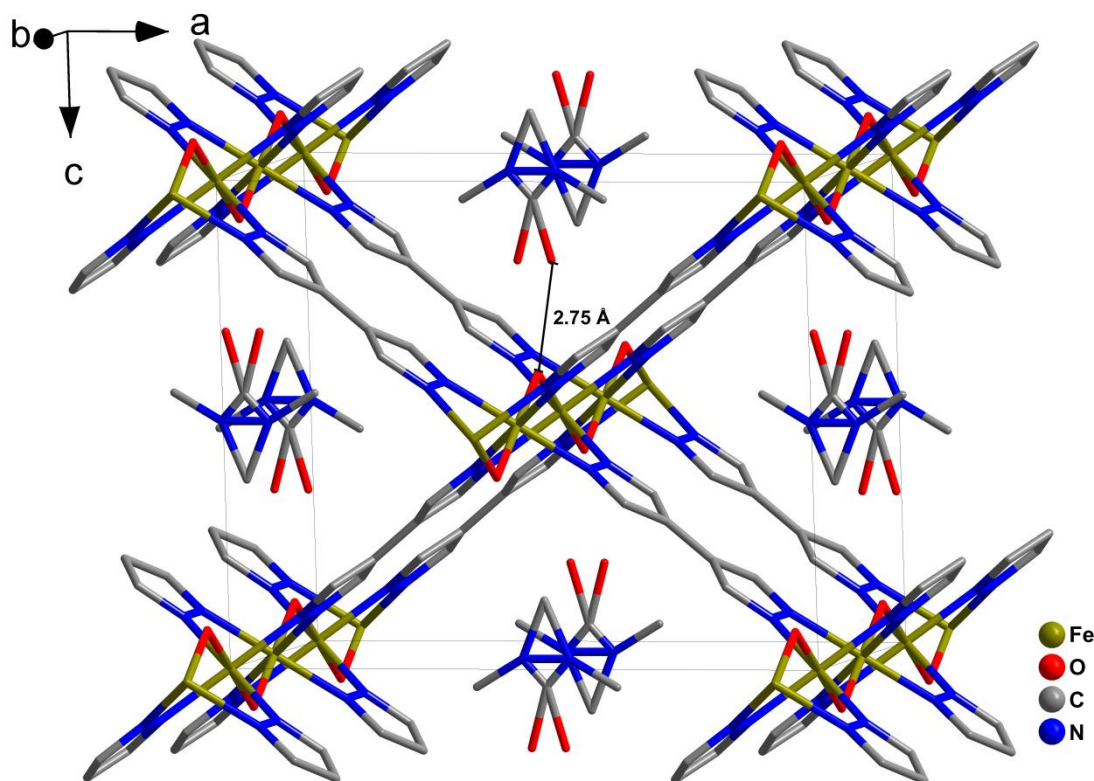


Abbildung 5.5: Stabmodell von Fe-CFA-6. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. In den Poren liegen fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle oder -fragmente vor.

Wie die Struktur von MIL-53(Fe) weist das Netzwerk von Fe-CFA-6 eindimensionale, rhomboedrische Kanäle entlang der *b*-Achse auf. Innerhalb der Kanäle sind Lösungsmittelmoleküle oder -fragmente eingeschlossen. Da diese Lösungsmittelfragmente aufgrund der Raumgruppensymmetrie der Raumgruppe *Imma* eine Fehlordnung aufweisen müssen, lässt sich nicht eindeutig belegen, dass DMAc als Lösungsmittel in den Poren vorliegt. Zusätzlich ist die Restelektronendichte innerhalb der Poren nicht hoch genug um alle potentiellen Bindungsstellen, sprich die OH-Gruppen, mit Lösungsmittelmolekülen zu besetzen. Daher verkomplizierte sich die Strukturlösung noch einmal sehr stark. Der Abstand zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen und denen des Lösungsmittel(-fragment)s beträgt 2.75 Å. Das entspricht genau dem Wert von Wasserstoffbrücken in Wasser, was dafür sprechen würde, dass Hydroxylbrücken vorliegen, an die das Sauer-

stoffatom des Amids koordiniert ist.^[11] Durch Entfernung der Restelektronendichte mit dem Programm SQUEEZE/PLATON^[258,259] konnte das theoretisch zugängliche Porenvolumen bestimmt werden. Es beträgt 498.5 \AA^3 bzw. 43.2 % des Elementarzellvolumens von 1154.9 \AA^3 , unter der Annahme, dass die Pore mit Argonatomen mit einem Radius von 1.68 \AA gefüllt wird.^[260] Die über die SQUEEZE-Funktion^[258,259] ermittelte Elektronendichte beträgt 114 Elektronen pro Elementarzelle. Dieser Befund ließ auf einen erheblichen Anteil an Lösemittel in den Poren schließen. Für DMAc, mit einem van der Waals-Radius von 2.9 \AA ergab sich ein zugängliches Porenvolumen von $\sim 308 \text{ \AA}^3$, was ca. 26.7 % des Elementarzellvolumens entspricht. Da die Struktur anhand der Einkristalldaten nicht weiter aufgeklärt werden konnte, mussten andere strukturanalytische Techniken weiterhelfen um die Struktur von Fe-CFA-6 restlos aufzuklären. Die kristallographischen und experimentellen Daten sind im Anhang in **Tabelle A 7** dargestellt.

Durch die Isomorphie von Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6 und die hohe Kristallinität der Proben von Ga-CFA-6 war eine Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von Ga-CFA-6 möglich. Dafür wurden die Atompositionen von Fe-CFA-6 aus der Einkristallstrukturlösung herangezogen und mit der Software Jana2006 verfeinert.^[261] Anhand der Rietveld-Verfeinerung konnte ein Strukturmodell für Ga-CFA-6 erhalten werden, das der Struktur von Fe-CFA-6 sehr stark ähnelt. Der größte Unterschied liegt in der Restelektronendichte, die über die SQUEEZE/PLATON^[258,259] Funktion ermittelt wurde und im Fall von Ga-CFA-6 auf Wassermoleküle in den Poren hindeutet. Die verfeinerte Struktur von Ga-CFA-6 ist in **Abbildung 5.6** gezeigt.

Die Strukturlösung von Mn-CFA-6 gestaltete sich schwieriger, da keine perfekten Einkristalle aus den Reaktionsgemischen extrahiert werden konnten. Mn-CFA-6 weist zwar eine ähnliche Elementarzellgeometrie auf wie Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6, kristallisiert jedoch im monoklinen Kristallsystem. Somit konnte die Struktur nicht aufgrund äquivalenter Pulverdiffraktogramme bestimmt werden. Dennoch konnte ein Kristall gefunden werden, der mittels Einkristalldiffraktometrie analysiert werden konnte.

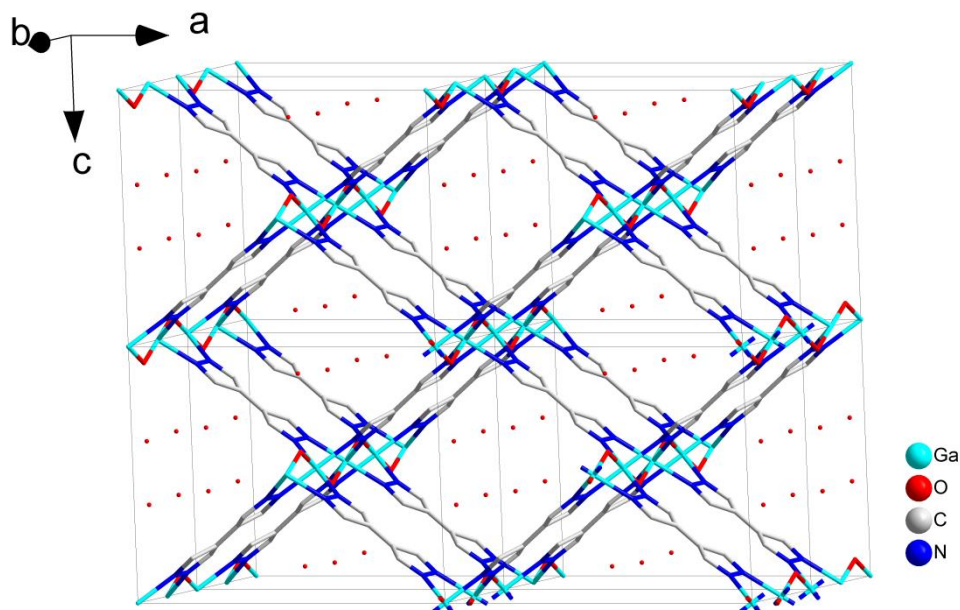


Abbildung 5.6: Kristallstruktur von Ga-CFA-6, erhalten durch Verfeinerung der Pulverdaten mit der Rietveld-Methode. Die Sauerstoffatome in den Poren zeigen, dass Wasser aus der Umgebungsluft vom evakuierten Netzwerk aufgenommen wurde. Abbildung aus ^[107].

Die Struktur von Mn-CFA-6 ist isostrukturell zu Fe- und Ga-CFA-6. Aufgrund der d^4 -high-Spin-Konfiguration der Mn(III)-Zentren liegt jedoch eine Jahn-Teller-Verzerrung vor. Somit ergeben sich grundlegende Änderungen in der Raumgruppensymmetrie. Mn-CFA-6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12). Die asymmetrische Einheit der Gerüststruktur enthält zwei Manganzentren, ein Sauerstoffatom, und die drei Kohlenstoffatome und zwei Stickstoffatome eines halben 4,4'-Bipyrazolat-Liganden. Die Kristallstruktur des Gerüsts von Mn-CFA-6 ist in **Abbildung 5.7** gezeigt. Die Lösungsmittelmoleküle liegen fehlgeordnet vor und sind deswegen nicht gezeigt. Der Abstand zwischen dem verbrückenden Sauerstoffatom und dem Sauerstoffatom des Lösungsmittels beträgt ca. 2.76 Å. Wie im Fall von Fe-CFA-6 deutet dies auf eine relativ starke Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem verbrückenden Sauerstoffatom hin. Obwohl Mn-CFA-6 isostrukturell zu Fe- und Ga-CFA-6 ist, konnte der Oxidationszustand der Manganzentren anhand der ersten Strukturlösung nicht abschließend geklärt werden. Einerseits besteht die Möglichkeit einer Reduktion zu Mn^{II} , andererseits wäre auch eine Disproportionierung der Mn^{III} -Zentren zu Mn^{II} und Mn^{IV} möglich.

Mit Erhöhung der positiven Ladung am Metallzentrum müsste auch eine Erhöhung der negativen Ladung der Liganden oder eine Einlagerung von Anionen in die Poren des MOFs stattfinden. Um die Ladungsneutralität des Netzwerks zu erhalten, könnten demnach die Manganzentren statt über Hydroxid- über Oxidbrücken verknüpft sein. Die Summenformel für das Gerüst des gemischt-valenten Mn-CFA-6 könnte demnach $[\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{Mn}^{\text{IV}}_{1-x}(\text{BPZ})(\text{OH}_x\text{O}_{1-x})]$ oder $[\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{Mn}^{\text{IV}}_x(\text{BPZ})(\text{OH})]^{x+}$ lauten. Im ersten Fall wären die Poren mit Lösungsmittel (DMAc) gefüllt. Im zweiten Fall lägen zusätzlich noch organische Anionen vor. Basierend auf der Lösung des Gerüsts wurde die Elektronendichte in der Pore mit der SQUEEZE/PLATON-Operation^[258] entfernt. Die dabei ermittelte Restelektronendichte von 192 Elektronen pro Elementarzelle legte nahe, dass die Poren komplett mit Lösungsmittelmolekülen oder Lösungsmittelfragmenten gefüllt sein musste.

Wie bei der Synthese von Fe-CFA-6 wurde DMAc als Lösungsmittel verwendet. Jedes DMAc-Molekül besteht aus vier Kohlenstoff-, einem Stickstoff- einem Sauerstoff- und neun Wasserstoffatomen. Folglich besteht jedes DMAc Molekül aus 48 Elektronen. Für die 192 Elektronen pro Elementarzelle in den Poren des MOFs ergeben sich daher vier Moleküle DMAc pro Elementarzelle. Neben der Elektronendichte kann auch der Raumbedarf des Lösungsmittels abgeschätzt werden. Das berechnete freie Porenvolumen der Elementarzelle nach Entfernung der Restelektronendichte beträgt 474 \AA^3 . Der kovalente Radius von DMAc beträgt 2.9 \AA . Unter der Annahme eines annähernd kugelförmigen Moleküls ergibt sich ein Volumen von 102.2 \AA^3 für jedes Lösungsmittelmolekül. Da das freie Porenvolumen ca. 500 \AA^3 beträgt, würden etwa 4.7 Moleküle des Lösungsmittels in die Pore einer Elementarzelle. Beide Betrachtungen führen daher zu dem Schluss, dass vier Moleküle des Lösungsmittels pro Elementarzelle vorliegen.

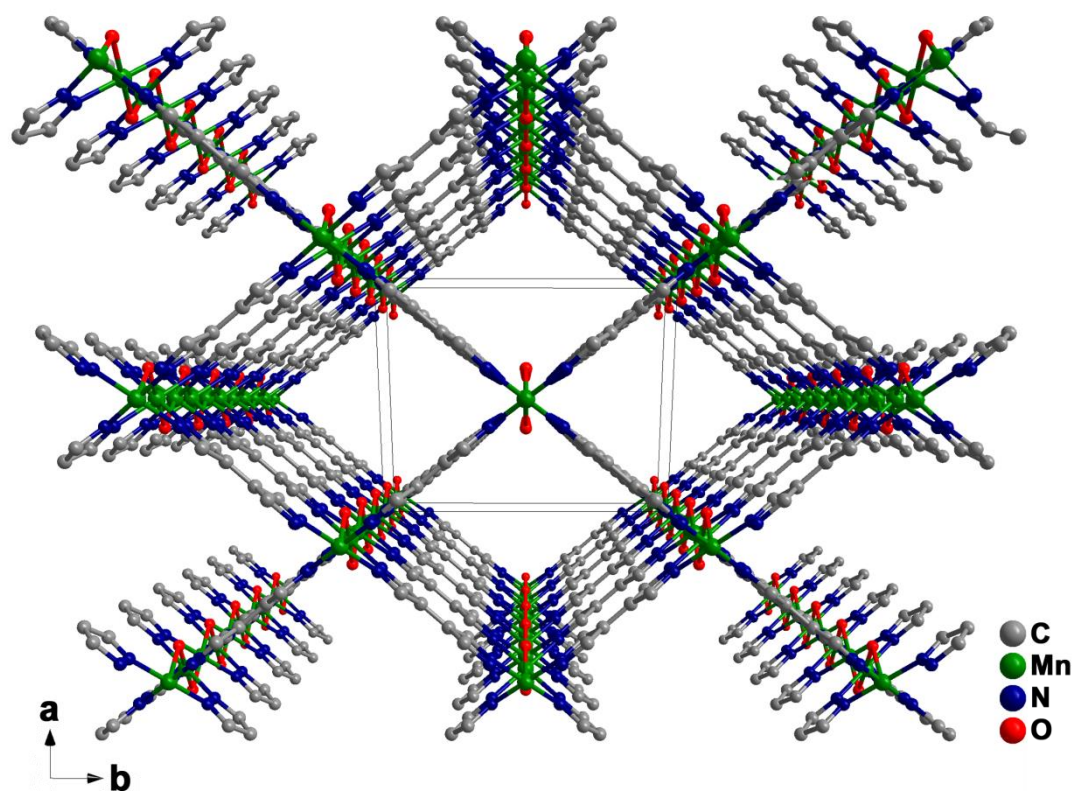


Abbildung 5.7: Kristallstruktur von Mn-CFA-6 entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Nach der Entfernung der Restelektronendichte aus den Poren des Netzwerks konnte die Struktur des Gerüsts weiter verfeinert werden. Aufgrund dieser Daten konnte ein Wasserstoffatom in unmittelbarer Nähe der Sauerstoffbrücke lokalisiert werden. Dieser Befund deckt sich mit dem Abstand der beiden Sauerstoffatome, der auf eine Wasserstoffbrückenbindung hindeutet. Demnach gibt es stichhaltige Indizien, dass Hydroxyl-Brücken zwischen den Mn^{III} -Zentren vorliegen. Die Summenformel des gemessenen Mn-CFA-6-Einkristalls lautet folglich $[\text{Mn}(\text{BPZ})(\text{OH})] \cdot 1.35 \text{ DMac}$.

Die Struktur von Mn-CFA-6 besteht aus Ketten, die abwechselnd von zwei unterschiedlich verzerrten $[\text{MnN}_4\text{O}_2]$ -Oktaedern, die über die Sauerstoffatome eckenverknüpft sind, aufgebaut sind. Die 4,4'-Bipyrazolat-Liganden sind über die Stickstoffatome an die Manganzentren koordiniert und verbinden die linearen Manganketten in die anderen Raumrichtungen. Somit ergeben sich auch für Mn-CFA-6 rhomboedrische Kanäle entlang der *c*-Achse, wie bereits für Fe- und Ga-CFA-6. Anders als für Fe- und Ga-CFA-6 enthält die asymmetrische Einheit zwei unterschiedliche Manganzentren. Die Bindungs-

längen der Mn-N Bindungen betragen 2.017 und 2.144 Å. Die Längen der Mn-O-Bindungen betragen 2.255 Å, für den [MnN₄O₂]-Oktaeder mit dem kürzeren Mn-N-Abstand, und 1.868 Å für den [MnN₄O₂]-Oktaeder mit dem längeren Mn-N-Abstand. Dieser Befund ist vermutlich auf eine Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen, die für Mn^{III}-Zentren (d⁴, high-Spin) typisch ist.^[21]

Anhand der Bindungslängen zwischen den Manganzentren und der Stickstoff- und Sauerstoffatomen der Liganden kann die Oxidationsstufe der Metallzentren abgeschätzt werden. Die sogenannte Summe der Bindungswerten (*bond valence sum*, BVS, *V*) berechnet sich dabei nach den beiden folgenden Formeln:

$$V = \sum v_i; v_i = e^{\left(\frac{R_0 - R_i}{b}\right)}$$

V ist die Summe der einzelnen Bindungswerten *v_i*. Diese werden aus der Differenz eines Standardwertes *R₀* für die entsprechende Metallsorte und das koordinierende Atom und der realen Bindungslänge *R_i* sowie einer empirischen Konstanten *b*, die typischerweise 0.37 Å beträgt, berechnet. Die Werte für *R₀* und *b* von Mn^{II}, Mn^{III} und Mn^{IV} sind im Anhang in **Tabelle A 8** angegeben.

Da die Oxidationsstufe der beiden Manganzentren in Mn-CFA-6 nicht durch die Einkristallstrukturlösung geklärt werden konnte, wurden die BVS für die Oxidationsstufen +II und +III berechnet und +IV mit Hilfe der Software Oscail^[262] berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in **Tabelle 5.1** dargestellt. Die ermittelten Werte für die Oxidationsstufe des ersten Manganzentrums liegen im Bereich der vermuteten Oxidationsstufe +III. Die Werte für das zweite Manganzentrum liegen zwischen 2.62 und 3.15 weshalb davon ausgegangen werden kann, dass dieses Manganzentrum ebenfalls in der Oxidationsstufe +III vorliegt.

Tabelle 5.1: Summen der Bindungswerten von Mn-CFA-6 berechnet für die möglichen Oxidationsstufen der Mn-Zentren von +II, +III und +IV.

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
BVS Mn1	2.692	2.946	2.565
BVS Mn2	2.618	3.130	3.145

Da Poröse Koordinationspolymere nach ihrer Funktionalität benannt sind, ist die Porosität eine der entscheidenden Größen bei der Charakterisierung neuer Netzwerke. Anhand der Einkristallstrukturlösungen von Fe-CFA-6 und Mn-CFA-6 war bereits bekannt, dass die Poren des Netzwerks mit hochsiedenden Lösungsmitteln gefüllt sind. Daher musste ein Weg gefunden werden, das Lösungsmittel zu entfernen. Die einfachste und schnellste Methode das Lösungsmittel zu entfernen, ist das Ausheizen unter reduziertem Druck, da, wie anhand der Strukturlösungen von Fe-CFA-6 und Mn-CFA-6 gezeigt werden konnte, einigermaßen starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Netzwerken auftreten. Zusätzlich ist die Entfernung der Lösungsmittel in den CFA-6-Netzwerken von der Moleküldiffusion durch die Mikroporen abhängig. Oftmals muss deshalb zur Entfernung des Lösungsmittels aus MOF-Mikroporen zusätzlich zur Druckverminderung auch eine Temperatur gewählt werden, die deutlich höher liegt als die Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Normalbedingungen.^[79,110] Diese harschen Bedingungen erfordern eine hohe Gerüststabilität des MOFs. Eine wichtige Voruntersuchung ist daher die Analyse der thermischen Stabilität der Netzwerke, um zu gewährleisten, dass das Lösungsmittel unter Strukturverlust des Gerüsts entfernt werden kann. Zusätzlich kann das Lösungsmittel durch einen Lösungsmittelaustausch gegen ein Lösungsmittel mit niedrigerem Siedepunkt ausgetauscht werden. Als dritte Methode, die aber aufgrund des höheren (Material-)Aufwands eher selten Anwendung findet, ist die Entfernung des Lösungsmittels durch Gefriertrocknung zu nennen.

Zuerst wurde das Verhalten von Fe-CFA-6, Ga-CFA-6 und Mn-CFA-6 beim Aufheizen in Inertgasatmosphäre untersucht. Die thermogravimetrische Analyse gibt Aufschluss über die Stabilität der Verbindungen aber auch über etwaige Lösemittel Einschlüsse in den Netzwerken. Die TG-Kurven der CFA-6-Strukturen im Stickstoffstrom (100 ml min^{-1}) sind in **Abbildung 5.8** und **Abbildung 5.9** gezeigt. Die Verbindung Ga-CFA-6 (a) zeigt ab 150°C eine klar definierte Stufe, die auf den Verlust von Lösungsmittel schließen lässt. Anschließend weist die Verbindung ein flaches Plateau bis ca. 420°C , und demnach auch eine relativ hohe thermische Stabilität, auf. Ab 420°C beginnt der irreversible Zersetzungsprozess der Verbindung, der bei 800°C immer noch nicht beendet zu sein scheint. Dennoch liegt die Zersetzungstemperatur von Ga-CFA-6 deutlich oberhalb der Zersetzungstemperaturen der meisten MOFs, die aus Carbonsäure-Liganden aufgebaut werden. Im Fall von Fe-CFA-6 (b) wird ersichtlich, dass die Freisetzung von Lösemittel aus den Poren höhere Temperaturen erfordert, als bei Ga-

CFA-6 (100 bis 300 °C). Die Quantifizierung des Massenverlusts ergab einen Wert von ca. 30.2 %. Dieser Wert passt sehr gut zu einem DMAc-Molekül pro Eisenzentrum in der Verbindung (~ 29.8 Gew.-%). Oberhalb von 300 °C liegt kein flaches Plateau vor. Demnach zersetzt sich die Probe im Bereich von 325 bis 450 °C langsam und oberhalb 450 °C rapide.

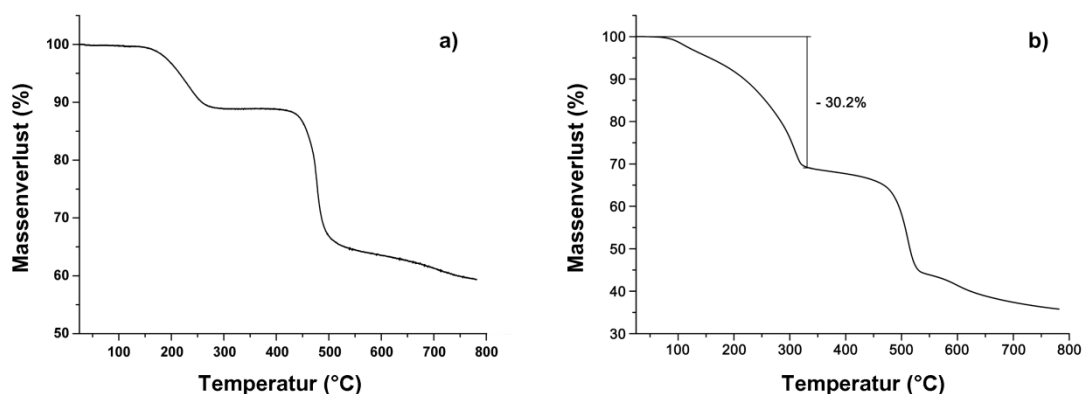


Abbildung 5.8: Thermogravimetrische Analyse von Ga-CFA-6 (a) und Fe-CFA-6 (b) im Stickstoffstrom. Die Stufe des Massenverlusts von Fe-CFA-6 zeigt die Freisetzung von einem Molekül DMAc pro Formeleinheit (theor. 29.8 %). Abbildung aus ^[107].

Die thermogravimetrische Untersuchung von Mn-CFA-6 ist in **Abbildung 5.9** gezeigt. Aus der Messung wird ersichtlich, dass Mn-CFA-6 der thermisch instabilste Vertreter der CFA-6-Familie ist. Während dem Aufheizen tritt ein Massenverlust zwischen 100 und 200 °C auf, der auf das Verdampfen von Lösungsmittel aus den Poren zurückzuführen ist. Oberhalb von 150 °C scheint jedoch ein zweiter Prozess stattzufinden, der erst bei 300°C beendet ist. Dieser Prozess könnte bereits die Zersetzung des Netzwerks darstellen. Aufgrund dieses Befunds wurde eine Probe von Mn-CFA-6 in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol behandelt, um einen vollständigen Lösungsmittelaustausch durchzuführen. Die TG-Kurve die mit dieser Probe aufgenommen wurde ist in rot abgebildet. Der erste Massenverlust der Probe findet bereits zu Beginn der Messung statt, da Methanol im trockenen Gasstrom bereits bei niedrigen Temperaturen verdampft. Oberhalb von 50 °C ist ein relativ waagerechtes Plateau im Massenverlust zu verzeichnen, ehe bei weiterem Erwärmen, oberhalb von 150 °C, die Zersetzung des Materials in einem mehrstufigen Prozess stattfindet.

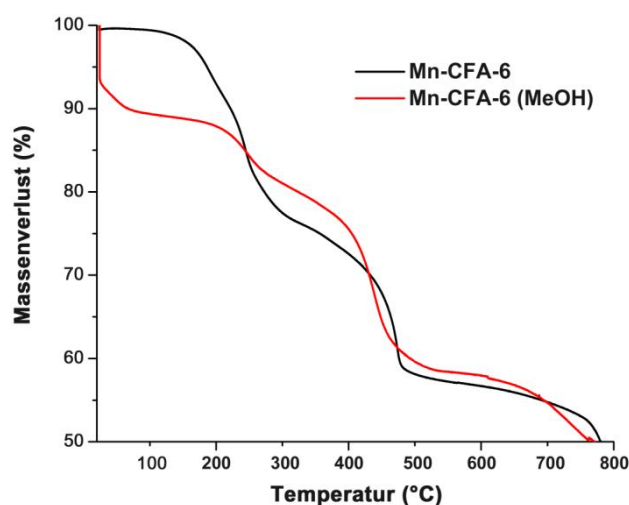


Abbildung 5.9: Thermogravimetrische Analysen von Mn-CFA-6 und Mn-CFA-6 nach Lösungsmittelaustausch mit Methanol unter Stickstoff.

Die erste Massenänderung von Fe-CFA-6 ist im Gegensatz zu der schmalen, gut definierten Massenstufe von Ga-CFA-6 sehr breit. Eine Begründung hierfür könnte sein, dass die Kristalle von Fe-CFA-6 deutlich größer sind, als die von Ga-CFA-6, und daher die Diffusion der Lösemittelmoleküle zum Porenausgang erheblich länger dauert. Möglich wäre aber auch, dass Lösemittelfragmente vorliegen und folglich ionische Wechselwirkungen eine langsamere Freisetzung hervorrufen. Demnach konnte durch die thermogravimetrische Analyse ein Indiz dafür gefunden werden, dass die bislang nicht identifizierte Restelektronendichte in den Poren, durch eingeschlossene Lösemittelmoleküle oder -fragmente hervorgerufen wird, diese jedoch entfernt werden können.

Die Restelektronendichte die aus der Einkristallstrukturanalyse ermittelt wurde beträgt 114 Elektronen pro Elementarzelle. Ein DMAc Molekül besteht aus 48 Elektronen und somit liegen etwa 2.4 DMAc-Moleküle in der Elementarzelle und 0.6 DMAc Moleküle pro Formeleinheit vor. Daher gibt es eine gewisse Diskrepanz zwischen der TGA und der Einkristallstrukturanalyse. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass vor der Einkristall-Röntgendiffraktometrie ein gewisser Anteil an Lösemittel durch den trockenen Stickstoffstrom der Kristallkühlung aus den Poren verdampft sein könnte. Während der Messung war dies nicht mehr möglich, da die Messung bei -173 °C durchgeführt wurde und selbst leichtflüchtige Lösemittel bei dieser Temperatur einen sehr niedrigen Dampfdruck aufweisen. Es ist daher wahrscheinlicher, dass an der filtrierten, nicht ge-

trockneten Probe noch Lösemittelmoleküle adsorbiert sind, die für diese Diskrepanz in der Massendifferenz verantwortlich sind.

Um die über die TGA bestimmten Stabilitäten zu überprüfen, wurde Ga-CFA-6- mittels VT-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dafür wurde eine Quarzkapillare mit der pulverförmigen Probe befüllt und ein Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur gemessen. Anschließend wurde die Temperatur auf 100 °C und dann schrittweise um je 50 °C auf 500 °C erhöht und jeweils ein Pulverdiffraktogramm gemessen. Durch Änderungen in den Reflexintensitäten oder Reflexlagen können Aussagen über die Atompositionen, über die Kristallinität und damit über die Stabilität und über die Elementarzelle der untersuchten Verbindungen getroffen werden. Dies dient dazu, Phasenübergänge aufzudecken, und zu überprüfen, ob, und ab welcher Temperatur, die Verbindungen irreversibel zersetzt werden. Die VT-Pulverdiffraktogramme von Ga-CFA-6 (vgl. **Abbildung 5.10**) zeigen, dass erst ab 300 °C erste, leichte Änderungen der Reflexlagen und demnach der Elementarzellparameter auftreten. Oberhalb von 450 °C setzt die Zersetzung der Verbindung ein und ab 500 °C ist letztlich keine Kristallinität des Materials mehr nachweisbar.

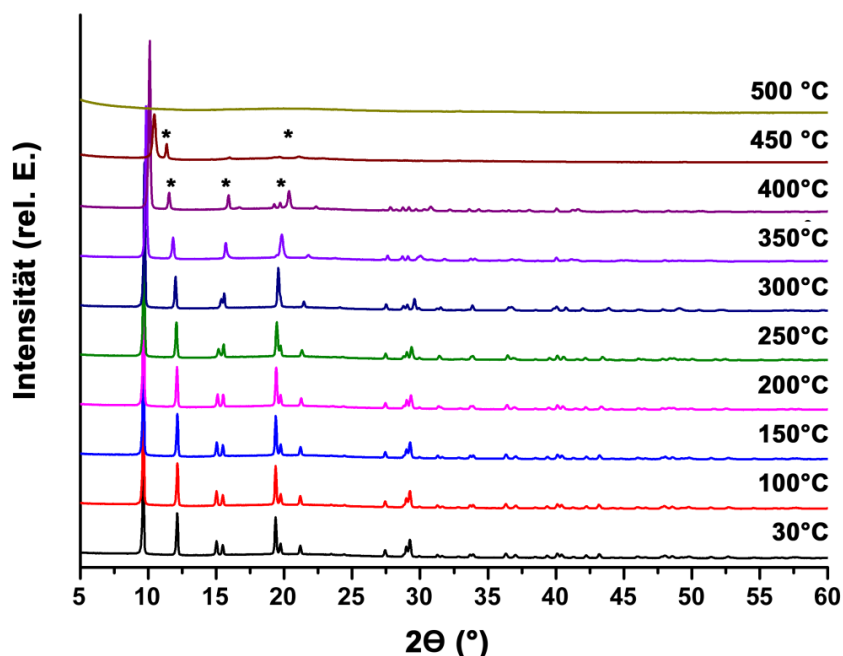


Abbildung 5.10: VT-Röntgenpulverdiffraktometrie von Ga-CFA-6 von Raumtemperatur bis 500 °C. Mit Sternen markiert sind die Reflexlagen anhand derer die strukturellen Änderungen ersichtlich werden. Abbildung aus ^[107].

Um weitere Informationen über die Stabilität von Fe-CFA-6 in Abhängigkeit von der Temperatur zu erhalten, wurde die Verbindung mit den gleichen Versuchsparametern wie Ga-CFA-6 mittels VT-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Pulverdiffraktogramme sind in **Abbildung 5.11** dargestellt. Von Raumtemperatur bis 200 °C ist keine Änderung der Reflexintensitäten und –lagen zu erkennen. Oberhalb von 250 °C sind erste Änderungen erkennbar bevor ab 300 °C eine neue Phase vorliegt. Diese deutliche Änderung der Reflexlagen deutet auf eine drastische Änderung der Elementarzelle hin. Die Indizierung dieser Phase zeigt, dass das Zellvolumen von 1154.9 \AA^3 auf 838.5 \AA^3 gesunken ist, einhergehend mit einer Stauchung des c -Parameters der Elementarzelle von 11.7467 \AA auf 9.069 \AA . Diese Phase zersetzt sich oberhalb 400 °C, wie anhand der Pulverdiffraktogramme unschwer zu erkennen ist. Durch weiteres Erhitzen der Probe auf über 450 °C kann die Bildung von Eisen(II)oxid (PDF Nr. 74-1886) und somit die Zersetzung der Probe nachgewiesen werden.

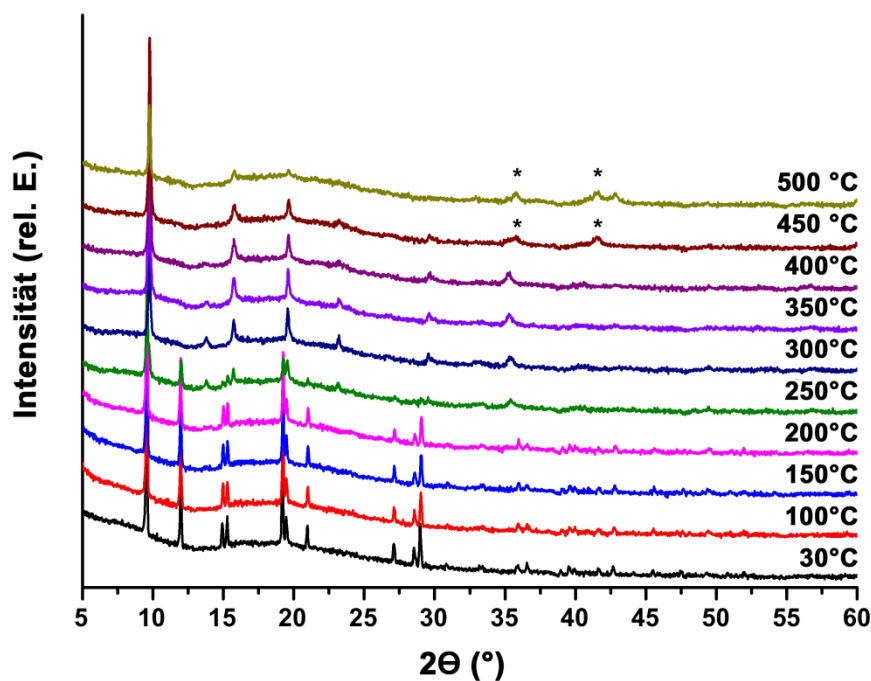


Abbildung 5.11: VT-Röntgenpulverdiffraktometrie von Fe-CFA-6 von Raumtemperatur bis 500 °C. Ab 250 °C sind erste Veränderungen der Reflexlagen zu beobachten. Ab 300 °C liegt eine neue Phase vor, die sich oberhalb von 400 °C zu FeO (PDF Nr. 74-1886) zersetzt. Die zugehörigen Reflexe sind mit Sternchen markiert. Abbildung aus ^[107].

Mn-CFA-6 wurde ebenso mittels VT-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dafür wurde eine Probe von Mn-CFA-6 in Schritten von 50 °C von 50 bis 600 °C aufgeheizt und jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Diffraktogramme der Verbindung, die in **Abbildung 5.12** gezeigt sind, sehen zu Beginn der Untersuchung identisch aus, ehe bei 150 °C eine Änderung des Diffraktogramms auftritt. Oberhalb von 200 °C liegt Mn-CFA-6 nicht mehr als kristallines Produkt vor, wie man anhand der Diffraktogramme bei 200 bis 350 °C erkennen kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der thermogravimetrischen Analyse, bei der ebenfalls bei Temperaturen über 150 °C die Zersetzung des Materials auftritt. In diesem Temperaturbereich liegt der Startreflex stark zu höheren 2θ -Werten verschoben vor. Ab 350 °C sind zusätzlich dazu erste Reflexe bei 35 und 40° 2θ zu erkennen die mit steigender Temperatur immer deutlicher erscheinen. Die Auswertung der Reflexlagen der vier Reflexe des Diffraktogramms bei 600 °C deutet auf Mangan(II)-oxid (ICDD-Nr. 01-072-1533) als Zersetzungsprodukt von Mn-CFA-6 hin.

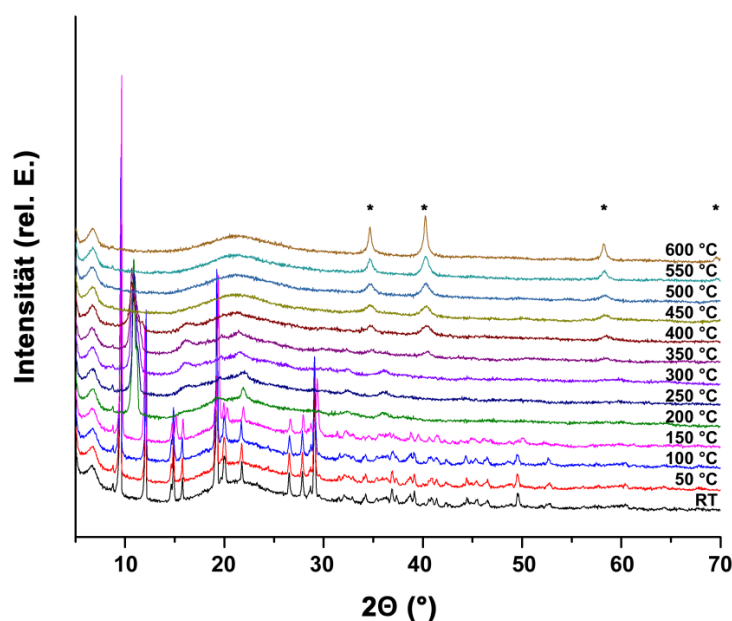


Abbildung 5.12: VT-Röntgenpulverdiffraktometrie von Mn-CFA-6 von Raumtemperatur bis 600 °C. Bei 150 °C ändert sich das Diffraktogramm von Mn-CFA-6 leicht, bei höheren Temperaturen stark. Ab 350 °C sind erstmals die Reflexe von MnO (ICDD-Nr. 01-072-1533) zu erkennen. Die Reflexlagen dieser Phase sind mit Sternchen markiert.

Anhand der Daten aus der thermogravimetrischen Analyse und den VT-Röntgenpulverdiffraktogrammen wird ersichtlich, dass die Netzwerke von Ga-, Fe und

Mn-CFA-6 unterschiedliche Stabilitäten aufweisen. So ist Ga-CFA-6 unter Stickstoffatmosphäre bis etwa 400 °C stabil, Fe-CFA-6 nur bis ca. 325 °C und Mn-CFA-6 nur bis 150 °C. Im Vergleich zu vielen Carboxylat-MOFs weisen jedoch Ga- und Fe-CFA-6 eine sehr hohe thermische Stabilität auf.^[107]

Im Fall von Mn-CFA-6 ist dies anders. Oberhalb von 150 °C zersetzt sich das Netzwerk irreversibel. Um ein poröses Netzwerk zu erzeugen ist ein Lösungsmittelaustausch mit wasserfreiem Lösungsmittel nötig, da die Manganzentren in Oxidationsstufe +III vorliegen. Dies ist darin begründet, dass Mn^{III} -Verbindungen zu Hydrolyse mit anschließender Oxidation unter Bildung von Mn_3O_4 neigen. Dies ist auch mit der Irving-Williams-Reihe zu begründen, die in **Abbildung 2.5** in Abschnitt 2.1 gezeigt ist. Aus der Darstellung wird deutlich, dass Komplexe von Manganzentren und harten O-Donor-Liganden deutlich stabiler sein sollten, als Komplexe von Manganzentren mit eher weichen N-Donor-Liganden.

Zusätzlich ist zu beachten, dass die thermische Stabilität der Netzwerke beim Ausheizen im Vakuum etwas geringer ist, als die Stabilität bei thermischer Behandlung im Stickstoffstrom. Zum Entfernen von Lösemittelmolekülen aus den Poren im Vakuum, wurden demzufolge Temperaturen von 250 °C für Ga-CFA-6 und 200 °C für Fe-CFA-6 verwendet, um die Netzwerke nicht zu beschädigen. Somit konnten weitere strukturanalytische Techniken zur Strukturaufklärung der beiden lösungsmittelfreien Netzwerke angewendet werden. Für Mn-CFA-6 gestaltete sich die Entfernung des Lösungsmittels etwas aufwändiger, da die Temperaturen, bei der das Lösungsmittel die Poren verlässt und die Zersetzungstemperatur des Netzwerks sehr nah beieinander liegen. Deswegen wurde für Mn-CFA-6 ein Lösungsmittelaustausch mit trockenem Methanol durchgeführt, da Methanol relativ einfach bei sehr niedrigen Temperaturen entfernt werden kann (vgl. **Abbildung 5.9**). Folglich konnte bei allen Netzwerken der CFA-6-Familie das Lösungsmittel unter Erhalt der Gerüststruktur entfernt werden. Dabei gilt es zu beachten, dass der mehrfache Lösemittelaustausch mit purem Methanol im geschlossenen Gefäß nicht den gewünschten Effekt erzielte. Dies wird anhand der Diffraktogramme in **Abbildung 5.13** verdeutlicht. Gezeigt werden die Verbindungen Mn-CFA-6, Mn-CFA-6 nach dem Lösemittelaustausch mittels Soxhlet-Apparatur und Trockenrohr, nach der Entfernung von Methanol und nach Austausch mit Methanol ohne die Verwendung einer Soxhlet-Apparatur.

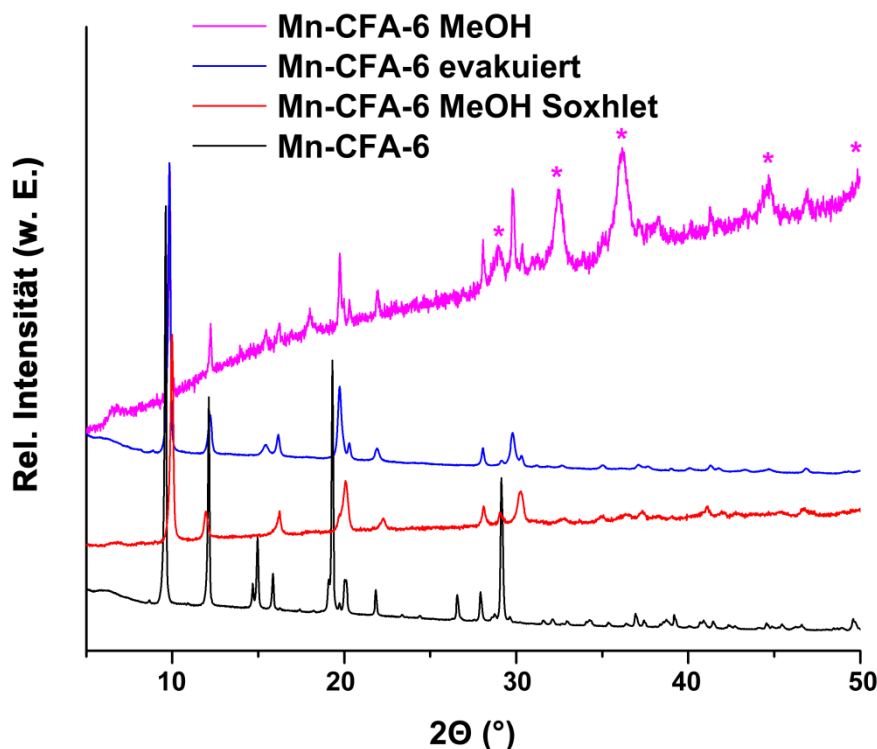


Abbildung 5.13: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von unterschiedlichen Mn-CFA-6-Proben. Die Reflexe von Mn_3O_4 (PDF-Nr. 80-382) sind mit Sternchen markiert.

Anhand der Reflexlagen der einzelnen Diffraktogramme wird deutlich, dass der Austausch des Lösungsmittels mit einer Änderung der Elementarzelle einhergeht, da sich die Reflexlagen der Hauptreflexe ($nn0$ -Ebenen) zu höheren 2θ -Werten verschieben. Die Indizierung der evakuierten Probe von Mn-CFA-6 mit dem Programm DICVOL04^[263] aus WinPLOTR^[264] lieferte die Elementarzellenparameter der neuen Phase und untermauerte diesen Befund. Eine mögliche Erklärung für das Schrumpfen der Elementarzelle ist, dass die Struktur von Mn-CFA-6 atmet. Das bedeutet, dass die Gerüststruktur von Mn-CFA-6 etwas flexibler ist, als die Gerüststrukturen von Fe-CFA-6 und Ga-CFA-6 und sich die Elementarzelle durch den Austausch des Lösungsmittels ändert. Zusätzlich geht das Atmen der Struktur auch mit einer Änderung der Raumgruppe unter Symmetrieerhöhung einher. Die neue Raumgruppe ist die orthorhombische Raumgruppe $Imm2$ (Nr. 44). Die Abmessungen der beiden Elementarzellen von Mn-CFA-6 sind in **Tabelle 5.2** mit der Elementarzelle von Fe-CFA-6 verglichen. Dabei fällt auf, dass sich die Zell-

konstanten von Fe-CFA-6 und der lösungsmittelfreien Probe von Mn-CFA-6 zwar stark ähneln, wenngleich das Zellvolumen von Mn-CFA-6 etwas geringer ausfällt, die Lage der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen aber signifikante Unterschiede aufweisen. Somit kann in diesem Fall nicht von isomorphen Strukturen gesprochen werden. Beim Lösungsmittelaustausch ohne Soxhlet-Apparatur entsteht eine größere Menge Mn_3O_4 , durch Hydrolyse von Manganzentren durch Wasserreste im verwendeten Lösungsmittel. Beim Lösungsmittelaustausch mit der Soxhlet-Apparatur ist das nicht der Fall, da nur pures Methanol in Kontakt mit der Probe kam und somit keine Hydrolyse der Manganzentren stattfinden konnte.

Tabelle 5.2: Elementarzellabmessungen von Mn-CFA-6 und Mn-CFA-6 nach Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren über DICVOL04^[263] im Vergleich zu den Daten der Einkristallstruktur von Fe-CFA-6.^[107]

Probe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α, β, γ (°)	V (Å ³)	RG
Mn-CFA-6	12.911	14.712	6.642	90, 115.4, 90	1139.46	C2/m
Mn-CFA-6 evak.	14.488	11.458	6.240	90 90 90	1035.85	Imm2
Fe-CFA-6	14.842	6.624	11.747	90 90 90	1154.93 Å ³	Imma

Da zu diesem Zeitpunkt noch nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob eine Oxid- oder Hydroxidbrücke zwischen den Eisenzentren vorliegt, wurde eine Probe von Fe-CFA-6 mit DRIFT-Spektroskopie untersucht um die Änderungen der funktionellen Gruppen durch das Erhitzen der Probe zu verfolgen. Die Probe wurde vor der Messung mit Kaliumbromid als Verdünnungsmaterial gemörsert und anschließend gemessen. Die Spektren mit den zugehörigen Temperaturen sind in **Abbildung 5.14** gezeigt. Alle Messungen wurden unter konstantem Stickstoffstrom von 100 ml min^{-1} durchgeführt. Die Spektren, die zwischen 50 und 200 °C aufgenommen wurden, sind vollkommen identisch. Bis zu einer Proben temperatur von 300 °C treten außer der Verringerung der Intensitäten keine signifikanten Änderungen auf. Oberhalb dieser Temperatur verschwindet die Bande bei *ca.* 3680 cm^{-1} , die der O-H-Schwingung zuzuordnen ist. Dieser Befund untermauert die Vermutung, dass der verbrückende Ligand in Fe-CFA-6 ein Hydroxyl-Ligand sein muss. Als Begründung dafür ist aufzuführen, dass Dimethylacetamid keine OH-Gruppe beinhaltet und Essigsäure als mögliches Zersetzungsprodukt von DMAc

das Netzwerk auch schon weit vor der Zersetzung des Netzwerks verlassen müsste. Zusätzlich ist die Schwingungsbande bei $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ nicht mehr vorhanden, die einer Fe-OH-Schwingung zugeordnet werden kann.^[265] Auch dieser Befund bekräftigt die Vermutung, dass die Eisenzentren über Hydroxyl-Gruppen verknüpft werden. Die Herkunft der Hydroxyl-Gruppe ist nicht vollständig geklärt, jedoch ist anzunehmen, dass der Restwassergehalt des Lösungsmittels von ca. 0.3 % ausreicht um die Hydroxylbrücken zu erzeugen.¹ In den vorherigen IR-Spektren konnte diese Bande, wegen der Unempfindlichkeit der ATR-IR-Spektroskopie bei hohen Wellenzahlen, nicht identifiziert werden (vgl. **Abbildung 5.3**). Dennoch konnte nicht geklärt werden, ob die Hydroxidbrücken stöchiometrisch vorliegen, oder ob die Eisenzentren auch vereinzelt von Oxidbrücken verknüpft werden.

Beim weiteren Erhitzen des Netzwerks entstehen zwei Banden, die sich über einen sehr breiten Bereich erstrecken (2250 bis 2000 cm^{-1}). Diese Banden können nicht eindeutig zugeordnet werden, lassen aber dennoch Raum für eine Interpretation. Einzig Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen (wie z. B. in Isocyanaten, Nitrilen oder Diazoverbindungen) oder C-C-Dreifachbindungen erzeugen Schwingungen in diesem Bereich des Spektrums. Dies spricht dafür, dass oberhalb von 350 °C die Zersetzung des Liganden unter Bildung der entsprechenden Funktionalitäten abläuft. Diese Annahme deckt sich auch mit dem Resultat der TGA. Während der TGA wurde das Netzwerk oberhalb von 325 °C ebenfalls langsam zersetzt, da zu keinem Zeitpunkt eine Massenkonstanz oberhalb von 300 °C zu verzeichnen war. Ab 500 °C wurde das Entstehen einer sehr breiten Schwingungsbande bei ca. 580 cm^{-1} beobachtet (vgl. vergrößerte **Abbildung A 7** im Anhang). Diese Bande könnte der Schwingungsbande einer Fe-O-Schwingung zugeordnet werden.^[265] Da die Zersetzung des Netzwerks unter Bildung von Eisen(II)oxid abläuft (vgl. **Abbildung 5.11**) ist dies auch plausibel.

¹ Standardansatz Fe-CFA-6: $0.2\text{ mmol Fe}(\text{acac})_3 + 0.4\text{ mmol H}_2\text{BPZ}$ in 4 ml DMAc

4 ml DMAc ($\rho = 0.94\text{ g ml}^{-1}$) enthalten bei einem Restwassergehalt von 0.3 % ca. $11.3\text{ mg H}_2\text{O}$. Demnach liegen 0.62 mmol Wasser vor. Zusätzlich können auch der Ligand und die zugegebene Base noch etwas Wasser enthalten.

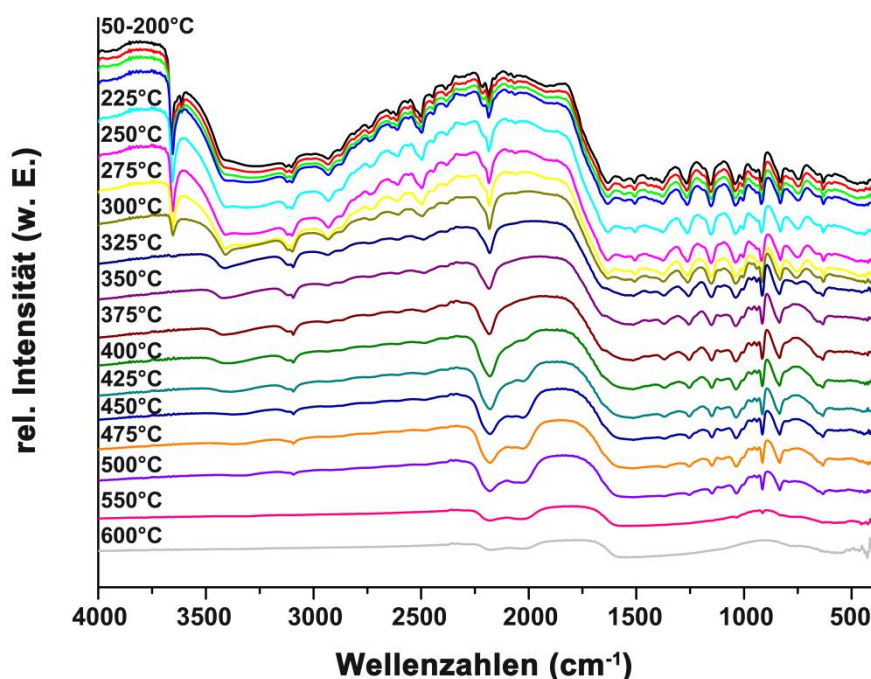


Abbildung 5.14: Temperaturabhängige DRIFT-Spektren von Fe-CFA-6 gemessen im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} im Stickstoffstrom. Oberhalb von 300 °C setzt die Zerstörung des Netzwerks ein. Bei höheren Temperaturen (>500 °C) entsteht eine sehr breite Bande bei $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ die zu einer Fe-O Schwingung passt.

Um weitere Informationen über die CFA-6 Netzwerke zu erhalten wurde Ga-CFA-6 mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Dafür wird ein Proben­träger im sogenannten magischen Winkel von $\sim 54.74^\circ$ zum äußeren Magnetfeld rotiert um die dipolare Wechselwirkung zwischen den Atomkernen zu eliminieren. Dies ist im Gegensatz zur Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie nötig, da im Festkörper anisotrope Wechselwirkungen, wie Dipol- oder Quadrupolwechselwirkungen auftreten, die nicht durch die Brown'sche Molekularbewegung ausgeglichen werden können. Durch den Versuchsaufbau verringert sich die Linienverbreiterung, die durch diese dipolaren Wechselwirkungen hervorgerufen wird, enorm. Die resultierenden Spektren sind letztendlich deutlich aussagekräftiger, als Spektren die ohne Rotation aufgenommen werden würden. Da ^{71}Ga ein kernspinresonanzaktiver Atomkern ist, wurde Ga-CFA-6 untersucht. ^{57}Fe wäre ebenfalls ein geeigneter Atomkern, da die Isotopenhäufigkeit von ^{57}Fe aber nur *ca.* 2 % beträgt, die von ^{71}Ga hingegen fast 40 %, ist die Empfindlichkeit, bei gleicher Messzeit, für Gallium deutlich höher und die Spektren sind somit besser auszuwer-

ten. Für weniger empfindliche NMR-Kerne wie z. B. ^{13}C oder ^{15}N kann ein Kreuzpolarisationsexperiment durchgeführt werden. Dabei wird die Magnetisierung des empfindlichen ^1H -Kerns auf den unempfindlicheren benachbarten Kern (^{13}C , ^{15}N) übertragen und somit dessen Empfindlichkeit gesteigert. Diese Technik wird im Fall von ^{15}N aber auch von ^{13}C angewendet, da die natürliche Isotopenhäufigkeit von ^{15}N *ca.* 0.3 Atom-% und die von ^{13}C in etwa 1 Atom-% beträgt. Ohne Kreuzpolarisierung wären MAS-NMR Messung von ^{13}C - und ^{15}N -Kernen zwar möglich, die Messdauer müsste aber erheblich verlängert werden.

Zur strukturellen Aufklärung von Ga-CFA-6 wurden ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{71}Ga -NMR-Spektren aufgenommen. Die unterschiedlichen Spektren sind in **Abbildung 5.15** gezeigt. Das ^1H -DUMBO-Experiment zeigt zwei deutliche Signale bei einer chemischen Verschiebung von 7.3 und 5.1 ppm. Zusätzlich liegt ein Signal unterhalb von 3 ppm mit Schultern bei 0.83 und 0.36 ppm vor. Das Verhältnis der Signalintensitäten beträgt 4:1:4 (7.3:5.1:2.9 ppm). Das Signal bei 7.3 ppm kann aromatischen Protonen zugeordnet werden, demnach ist dieses Signal den Protonen der Pyrazolateinheit zu zuordnen. Das Signal bei 5.1 ppm kann einer verbrückenden Hydroxyl-Gruppe zugeordnet werden.^[266] Dieser Befund passt sehr gut zu der Vermutung, dass eine Hydroxylgruppe als Verbrückung zwischen den Metallzentren vorliegt. Die verbleibenden Signale können letztendlich den in den Poren vorliegenden Wassermolekülen zugeordnet werden. Auch diese Schlussfolgerung stimmt mit dem Strukturmodell aus der Rietveld-Verfeinerung überein. Das symmetrische Signal bei der chemischen Verschiebung von -111.3 ppm aus dem ^{15}N -Kreuzpolarisationsexperiment legt nahe, dass nur eine einzige Spezies von N-Atomen in Ga-CFA-6 vorliegt. Dies trifft auf alle Stickstoffatome des deprotonierten Linkermoleküls zu, da beide die äquivalente Koordinationsumgebung aufweisen. Dies wird auch in der Darstellung des ORTEP-Plots der asymmetrischen Einheit von Fe-CFA-6 (**Abbildung A 8**), die aus den Einkristalldaten ermittelt werden konnte, deutlich. Durch die Atomlagen in der Elementarzelle sollte zu jedem Atom nur ein NMR-Signal vorliegen. Demnach können sich auch keine stickstoffhaltigen Lösemittel in den Poren des Netzwerks vorliegen. Da auch nur ein Eisenatom in der asymmetrischen Einheit vorliegt und Fe-CFA-6 isomorph zu Ga-CFA-6 ist sollte dies auch auf die Galliumzentren zutreffen. Belegt werden kann dieser Sachverhalt durch das ^{71}Ga -Hahn-Echo-Experiment, bei dem ein einzelnes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9.6 ppm auftritt. Die asymmetrische Form des Signals kann durch Quadrupolwechselwirkungen mit der oktaedrischen Koordinationsumgebung der Galliumzentren erklärt

werden in der vier äquatoriale und zwei gegenüberliegende Sauerstoffatome vorliegen. Einzig die Erklärung des ^{13}C -Kreuzpolarisationsspektrums gestaltet sich etwas schwieriger. Im Spektrum finden sich drei gut aufgelöste Signale bei chemischen Verschiebungen von 133.4 ppm, 131.4 ppm und 113.1 ppm. Die Signale bei 133.4 ppm und 131.4 ppm zeigen eine für stickstoffgebundene Kohlenstoffatome übliche Tieffeldverschiebung. Das Signal bei 113.1 ppm kann durch die beiden Kohlenstoffatome erklärt werden, die die beiden Pyrazolringe verknüpfen. Dennoch ist es verwunderlich, dass die beiden Kohlenstoffatome, die an die Stickstoffatome gebunden sind, unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen, da sich demnach die Signale der beiden Stickstoffatome auch merklich unterscheiden müssten.

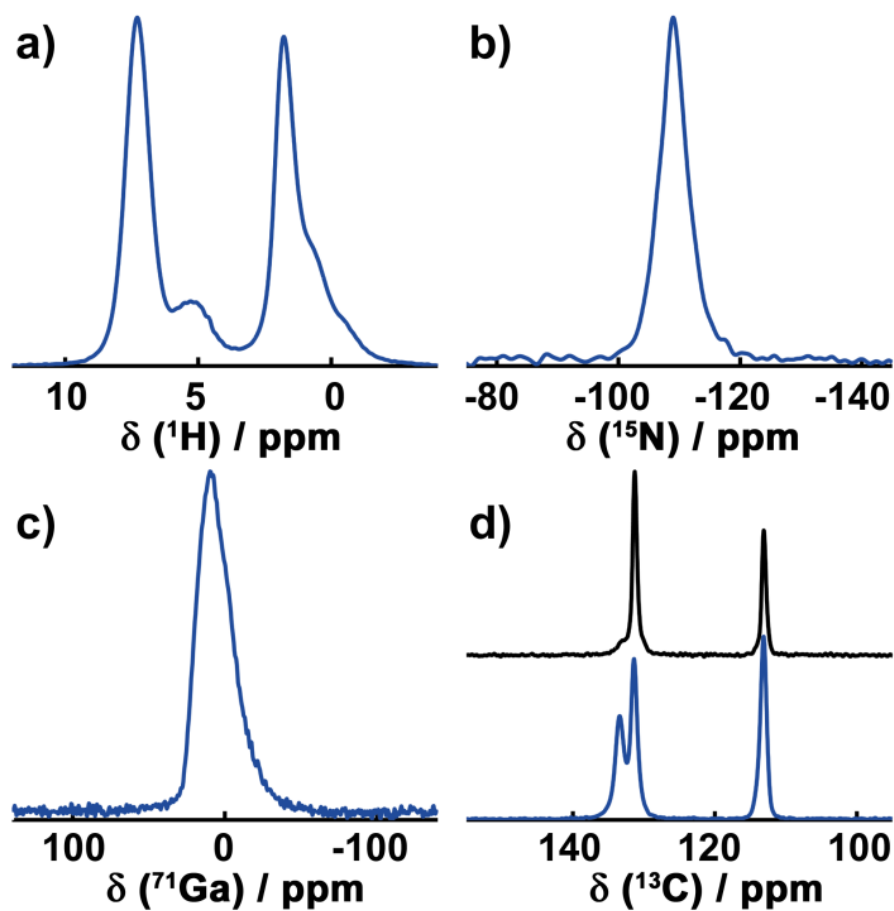


Abbildung 5.15: Festkörper-Kernspinresonanzspektren von Ga-CFA-6. a) DUMBO Experiment der ^1H -Kerne; b) ^1H - ^{15}N Kreuzpolarisationsexperiment; c) Hahn-Echo Spektrum des ^{57}Ga -Kerns; d) ^1H - ^{13}C Kreuzpolarisationsexperiment der Probe (blau) und der Probe nach vierstündigem Evakuieren bei 250 °C im Vakuum (schwarz). Abbildung aus ^[107].

Da in der asymmetrischen Einheit aber nur zwei Kohlenstoffatome vorliegen sollten auch nur zwei Signale im NMR-Spektrum vorhanden sein. Da jedoch zwei Signale für tieffeldverschobene Kohlenstoffatome vorliegen sind die beiden Atome chemisch nicht äquivalent. Durch Vergleich mit der Strukturlösung wird klar, dass die Wassermoleküle in den Poren für diesen Sachverhalt verantwortlich sind. Die beiden Sauerstoffatome der Wassermoleküle bilden mit einem der beiden nicht-äquivalenten Kohlenstoffatome einen Winkel von *ca.* 109° (O-O-C). Dies entspricht fast dem Bindungswinkel der beiden Wasserstoffatome in Wasser. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass sich die beiden Wassermoleküle in der Pore so anordnen, dass ihre Lage durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Diese relativ schwachen Wechselwirkungen sprechen dafür, dass keine Aufspaltung des Stickstoffsignals, unter den angewendeten experimentellen Bedingungen, festzustellen war. Um diese Vermutung zu belegen, wurden die Wassermoleküle durch vierstündiges Evakuieren bei 250 °C entfernt und das ¹³C-Kreuzpolarisationsexperiment wiederholt. Aus dem resultierenden Spektrum wird ersichtlich, dass das Signal bei 133.4 ppm fast vollständig verschwunden ist, während das Signal bei 131.4 ppm deutlich angestiegen ist. Somit kann eindeutig belegt werden, dass die Signalaufspaltung durch Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen hervorgerufen wird.

Durch die Kombination der Kristallstruktur aus den Pulverdaten und der Festkörperkernspinresonanz-Spektroskopie konnte die sowohl die Struktur des Gerüsts von Ga-CFA-6, als auch die Art und Position der Gastmoleküle, restlos aufgeklärt werden. Für Fe-CFA-6 gestaltete sich diese Aufklärung etwas schwieriger. Die Farbe der Kristalle ist schwarz, was die Frage aufwirft in welchem Oxidationszustand die Eisenzentren in Fe-CFA-6 vorliegen. Eisen(III)-Verbindungen sind bekannt für die große Farbvielfalt, die von fast farblos über gelb bis hin zu rötlich-braun reicht. Schwarze Verbindungen mit ausschließlich Eisen(III)-Zentren sind hingegen relativ selten. Im Falle einer Mischung von Fe(II)- und Fe(III)-Kationen liegen hingegen oftmals dunkle oder schwarze Verbindungen vor. Bekannte Beispiele hierfür sind z.B. Preußisch Blau, Magnetit oder γ -Fe₂O₃.^[21,267]

Um die Strukturaufklärung von Fe-CFA-6 weiter voran zu treiben musste untersucht werden, ob in Fe-CFA-6 eine Mischung von Fe(II)- und Fe(III)-Zentren vorliegt, die für die dunkle Farbe der Kristalle verantwortlich wäre. Sollten einige Fe(III)-Kationen durch Fe(II)-Kationen ersetzt sein, müsste, um eine ladungsneutrale Verbindung zu er-

halten ein Ladungsausgleich stattfinden. Dieser könnte durch den Austausch der verbrückenden Hydroxylgruppe gegen ein neutrales Molekül stattfinden. Als neutralgeladene, verbrückende Moleküle kommen zum einen Wassermoleküle und zum anderen Lösemittelmolekül(-fragment)e in Frage. Die resultierenden Summenformeln könnte man demnach als $[\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2, \text{DMAc})(\text{BPZ})]$ oder als $[\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}(\text{OH})(\text{BPZ})]^{x-} \cdot x\text{OC}^+$ ($x < 1$; OC = organisches Kation in den Poren) formulieren. Deshalb musste untersucht werden, in welchem Verhältnis die Oxidationszustände der Eisenzentren in Fe-CFA-6 vorliegen.

Die bedeutendste Methode um den Oxidationszustand von Eisenverbindungen zu bestimmen ist die Mößbauer Spektroskopie. Daher wurden zwei Mößbauer Spektren von einer speziell aufbereiteten Fe-CFA-6-Probe bei 80 K und bei 295 K aufgenommen. Als Probenvorbereitung wurde die zu messende Probe mehrmals in Chloroform gesiedet um schwach gebundene Lösemittelmoleküle aus den Poren zu spülen, ohne etwaige kationisch gebundene Lösemittelfragmente aus den Poren zu entfernen. Die beiden Spektren sind in **Abbildung 5.16** gezeigt. Die zusätzliche Messung bei Raumtemperatur wurde durchgeführt um einen thermisch induzierten Spin-Crossover-Effekt auszuschließen, der für ähnliche, oktaedrisch koordinierte zweikernige Eisen(II)-Komplexe mit verbrückenden Pyrazolaten nachgewiesen werden konnte.

Das Spektrum, das bei 80 K aufgenommen wurde, zeigt ein Dublett mit einer Isomerenverschiebung von $\delta = 0.42 \text{ mm s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.34 \text{ mm s}^{-1}$. Die Messung bei Raumtemperatur ergab einen ähnlichen Kurvenverlauf des Spektrums mit $\delta = 0.34 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.35 \text{ mm s}^{-1}$. Dieser Befund ließ den Schluss zu, dass kein Spin-Crossover-Effekt bei höheren Temperaturen zu beobachten ist. Zusätzlich kann aufgrund der ermittelten Mößbauer-Parameter davon ausgegangen werden, dass im Rahmen der Messungenauigkeit ($< 2 \%$) ausschließlich eine Sorte von Eisenzentren vorliegt. Jedoch konnte aufgrund der Daten nicht unterschieden werden, ob die Eisenzentren als Fe^{II} im low-Spin Zustand ($S = 0$) oder als Fe^{III} im high-Spin Zustand ($S = 2$) vorliegen.^[268]

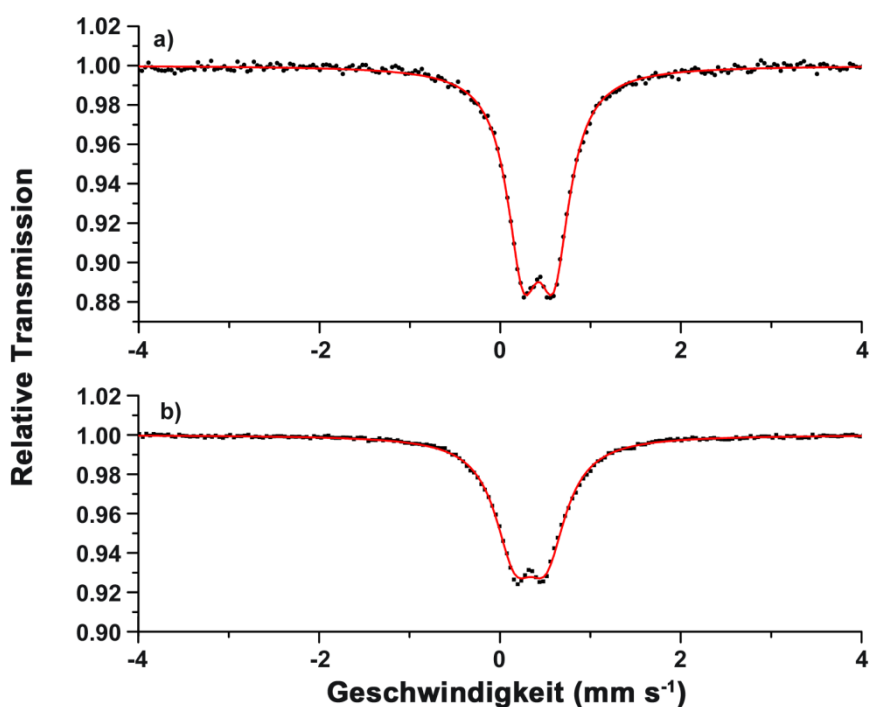


Abbildung 5.16: Mößbauer Spektren von lösemittelfreiem Fe-CFA-6 aufgenommen bei 80 K (a) und 295 K (b). Die Symmetrie beider Spektren lässt darauf schließen, dass kein Spin-Crossover-Effekt auftritt. Zusätzlich kann darauf geschlossen werden, dass ausschließlich eine Eisenspezies vorliegt: Entweder low-Spin Fe^{II} oder high-Spin Fe^{III} . Abbildung aus ^[107].

Um den Oxidationszustand der Eisenzentren abschließend zu klären, wurde der Magnetismus der Probe untersucht. Da die unterschiedlichen Spin-Zustände Auswirkungen auf die Magnetisierbarkeit der Probe haben, wurde mittels einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (engl. SQUID) untersucht ob der Spin-Zustand der Eisenzentren zu bestimmen ist. Hierfür wurde die Magnetisierbarkeit einer Probe von Fe-CFA-6 in einem äußeren Magnetfeld ermittelt. Die Messdaten von Fe-CFA-6 im Bereich zwischen 4 und 300 K sind in **Abbildung 5.17** dargestellt. Der Verlauf der $1/\chi$ -Kurve macht deutlich, dass keine low-Spin Fe^{II} -Zentren vorliegen können. In diesem Fall wäre die Probe diamagnetisch und dementsprechend wäre $\chi < 0$ und somit auch $1/\chi < 0$. Der Verlauf der abgebildeten Kurve lässt hingegen auf Fe^{III} -Zentren im high-Spin Zustand schließen. Dieser Sachverhalt wird durch die Tatsache untermauert, dass aus der Curie-Konstante, ermittelt aus der linearen Regression im Bereich zwischen 100 und 300 K, ein Spin von 5/2 berechnet werden kann, welcher dem Spin-Zustand von high-Spin Fe^{III} entspricht. Zusätzlich konnte aus der linearen Regression eine Curie-Weiß-Temperatur

von -448 K extrapoliert werden, was auf eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Eisenzentren in Fe-CFA-6 hindeutet.

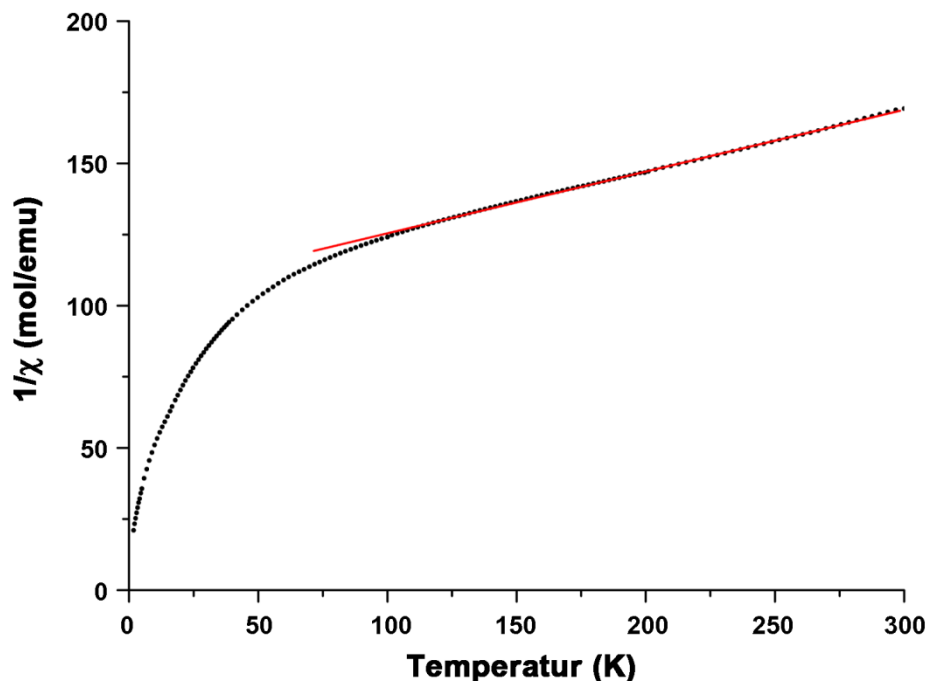


Abbildung 5.17: *Magnetische Eigenschaften von Fe-CFA-6 aufgenommen in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich zwischen 4 und 300 K. Aus der linearen Regression im Bereich zwischen 100 und 300 K wurden die Curie-Konstante C und die Curie-Weiß-Temperatur (~ 448 K) extrapoliert. Abbildung aus ^[107].*

Durch die aus den magnetischen Messungen und der Mößbauer-Spektroskopie gewonnenen Daten konnte die Kristallstruktur von Fe-CFA-6 schlussendlich zweifelsfrei aufgeklärt werden. Die finale Strukturlösung ist in **Abbildung 5.18** zu sehen. Die linearen Eisenketten werden von Hydroxyl-Gruppen zickzackförmig überbrückt. Die Bipyrazolat-Liganden verbinden die Ketten, so dass das Netzwerk von rhomboedrischen Kanälen durchzogen wird. Der Porendurchmesser, der aus der der Einkristallstruktur ermittelt werden konnte, beträgt 5.9 Å.

Die Strukturen der CFA-6-Familie ähneln denen der MIL-53-Familie sehr stark, wobei sich der deutlich flexiblere 1,4-Benzodicarbonsäure-Ligand stärker verdreht und somit weniger rigide Netzwerke entstehen. Dieses Phänomen ist anhand der **Abbildung 5.19** gezeigt, da der Ligand in Fe-MIL-53 deutlich erkennbar verdrillt vorliegt. Nach dem

Entfernen des Lösemittels aus den Poren kollabiert das Netzwerk, das bedeutet, dass die Porosität deutlich abnimmt. Wird dieses Netzwerk anschließend wieder mit Lösemittel versetzt, nimmt die Struktur das Lösemittel auf und kehrt in die Ausgangsform zurück. Diese Strukturen nennt man atmende Strukturen. Da der Bipyrazolat-Ligand sehr kurz und rigide ist, tritt dieses Verhalten in Fe-CFA-6 im Gegensatz zu MIL-53 nicht, oder nur in sehr geringem Ausmaß statt. Ein Hinweis dafür findet sich in den VT-Röntgenpulverdiffraktogrammen. Für Ga-CFA-6 ist oberhalb von 300 °C eine kleine Änderung der Reflexlagen und somit der Elementarzelle zu beobachten. Im Fall von Fe-CFA-6 ist dies nicht der Fall, bevor sich das Netzwerk bei Temperaturen von über 325 °C zersetzt.

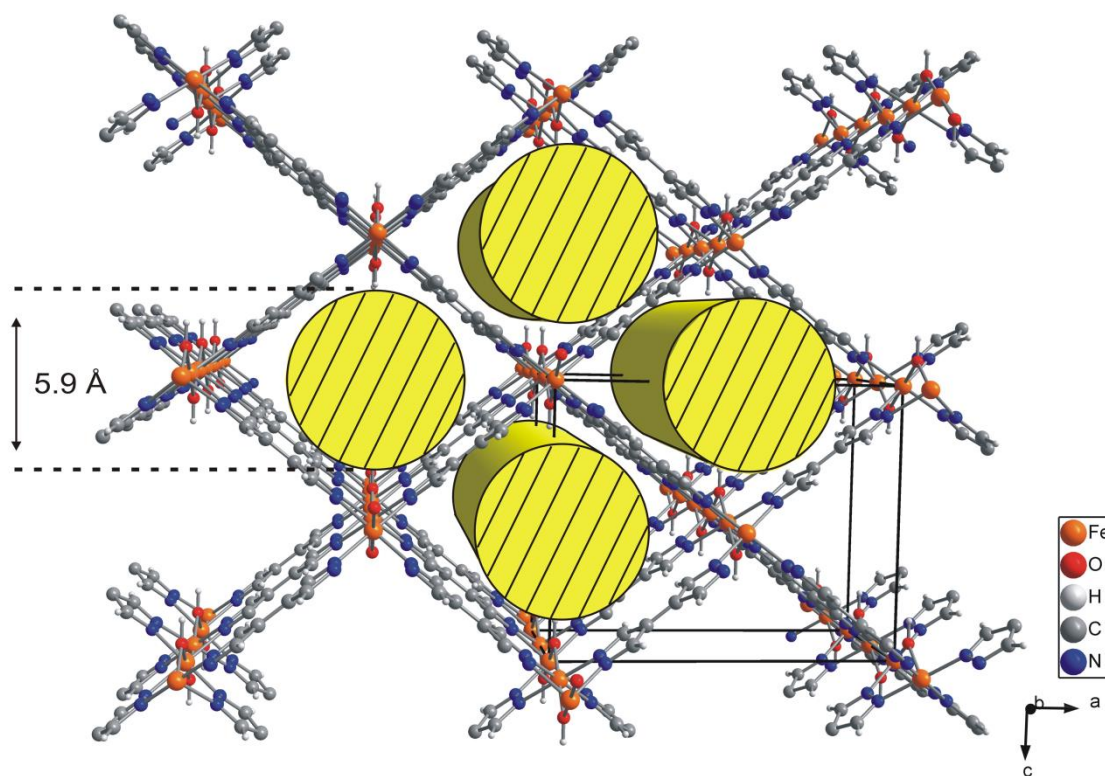


Abbildung 5.18: Kristallstruktur von *Fe-CFA-6 · 0.6 DMAc* mit *Fe-OH-Fe*-Zickzack-Ketten. Die fehlgeordneten DMAc-Moleküle wurden mit der SQUEEZE-Funktion entfernt. Die gelben Zylinder zeigen die 1D-Kanäle der Struktur. Abbildung aus ^[107].

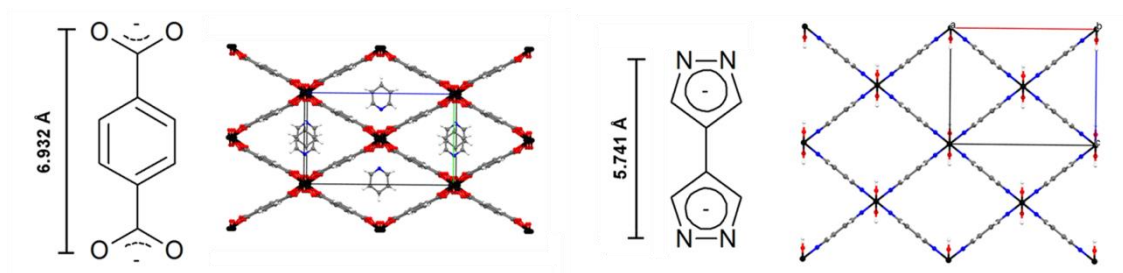


Abbildung 5.19: Vergleich der Einkristallstrukturen von Fe-MIL-53 (linke Seite) und Fe-CFA-6 (rechte Seite). Die Torsion des Liganden in MIL-53 zeigt die Flexibilität des Netzwerks im Gegensatz zum BPZ-Liganden in Fe-CFA-6. Abbildung aus ^[107].

5.2.3 Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Ga- und Mn-CFA-6

Da Ga-CFA-6 vor allem zur Strukturaufklärung von Fe-CFA-6 beitragen sollte, wurden nach der MAS-NMR-Spektroskopie nur wenige weitere Untersuchungen mit Ga-CFA-6 durchgeführt. Dennoch wurde die Porosität von Ga-CFA-6 mittels Argon-Sorption untersucht. Die Daten der Porositätsmessungen von Ga-CFA-6 sind in **Abbildung 5.20** dargestellt. Ga-CFA-6 wurde vor der Messung bei 300 °C im Vakuum ausgeheizt. Die Sorptionsisothermen zeigen, dass Ga-CFA-6 eine relativ hohe Porosität aufweist. Dies ist am Verlauf der Isotherme sichtbar, da schon bei sehr geringem Relativdruck eine große Menge Argon adsorbiert werden konnte. Das adsorbierte Volumen beim Relativdruck $p/p_0 = 0.25$ beträgt für Ga-CFA-6 etwa 334 ml g^{-1} , was einem Mikroporenvolumen von $0.330 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ entspricht. Zusätzlich konnte anhand der Isotherme die spezifische Oberfläche nach dem Modell von Brunauer-Emmet-Teller (BET-Modell) bestimmt werden. Die spezifische Oberfläche von Ga-CFA-6 beträgt ca. $790 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Die Messung der Porosität von Mn-CFA-6 gestaltete sich im Gegensatz dazu etwas schwieriger. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von Mn-CFA-6 (vgl. **Abbildung 5.9**) ist vor dem Evakuieren ein Lösungsmittelaustausch nötig. Nach dem Lösungsmittelaustausch mit Methanol war das Evakuieren zur Erzeugung der Porosität problemlos durchführbar. Wie durch die thermische Analyse gezeigt werden konnte, kann Methanol bei niedrigen Temperaturen im Stickstoffstrom entfernt werden. Die Messung der Isothermen gestaltete sich hingegen schwieriger, da weder für Argon noch für Stickstoff eine Isotherme gemessen werden konnte. Da es bereits erste Anzeichen dafür gab, dass Mn-CFA-6 eine atmende Struktur mit sehr kleinen Mikroporen ist, wurde zudem eine Isotherme mit Kohlenstoffdioxid gemessen. Die Verwendung von CO_2

als Adsorptiv ist bei sehr geringen Porendurchmessern nützlich, da die Messung bei 195 K, 273 K oder 298 K durchgeführt wird.^[170] Im Gegensatz zu Stickstoffmolekülen bei 77 K weisen CO₂-Moleküle bei 195 K eine deutlich höhere kinetische Energie auf.^[269] Diese Energie führt dazu, dass die Porendiffusion, die direkt proportional zur Temperatur ist, bei der CO₂-Sorptionsmessung keine Rolle spielt. Daher können auch sehr enge Poren, wie z. B. die Poren von mikroporöser Aktivkohle, mit CO₂ gefüllt werden.^[270] Da CO₂ bei 195 K in die Mikroporen besser eindringen kann als Stickstoff bei 77 K, können auch beide Methoden ergänzend verwendet werden, um unterschiedliche Porengrößen besser zu charakterisieren.^[271]

Die CO₂-Sorptionsisotherme von Mn-CFA-6, gemessen bei 195 K, ist in **Abbildung 5.20** gezeigt. Die spezifische Oberfläche von Mn-CFA-6 nach dem BET-Modell beträgt 650 m² g⁻¹. Die Porengröße des mikroporösen Netzwerks wurde über eine NLDFT-Monte-Carlo-Computersimulation aus der Isotherme berechnet. Sie beträgt ca. 3.8 Å und ist demnach deutlich geringer als die Porengröße von Fe- und Ga-CFA-6. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da die beiden anderen Netzwerke der CFA-6-Familie mittels Argonsorption untersucht werden konnten und die Poren dieser Verbindungen demnach einen größeren Durchmesser aufweisen müssen.

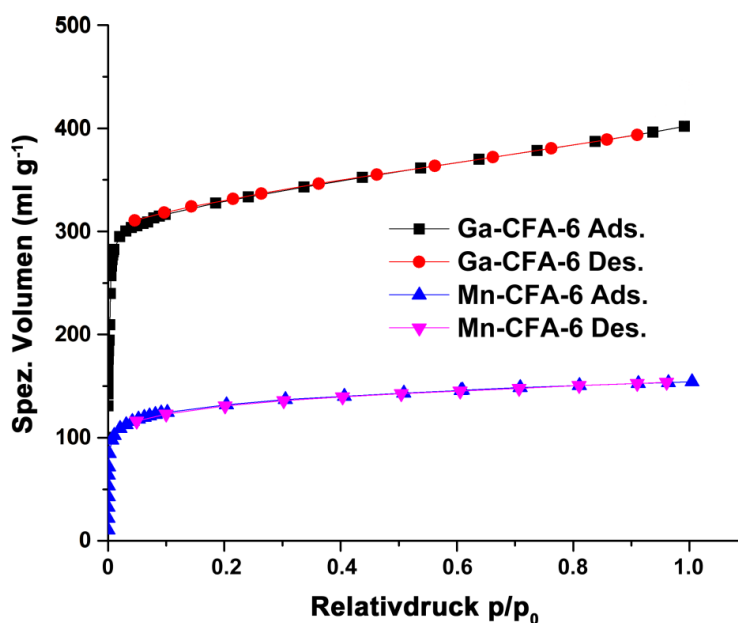


Abbildung 5.20: Sorptionsisothermen von Ga-CFA-6 (Argon, 77 K) und Mn-CFA-6 (Kohlenstoffdioxid, 195 K).

Durch die Porositätsmessung konnte gezeigt werden, dass Mn-CFA-6 zwar keine so große Oberfläche besitzt, wie Ga-CFA-6 aber dennoch zugängliche Poren aufweist. Dies ist typisch für Isothermen die mit CO₂ gemessen wurden, da das CO₂-Molekül einen größeren van-der-Waals-Radius aufweist und somit kleinere Poren nicht so gut auffüllen kann wie Stickstoff oder Argon. Ungeklärt ist jedoch, ob Mn-CFA-6 als gemischt-valente Verbindung vorliegt. Um mehr Informationen über den Oxidationszustand der Manganzentren zu erhalten, wurde daher eine Probe von Mn-CFA-6 mittels DR UV/vis/NIR-Spektroskopie untersucht. Die auftretenden Banden lassen Rückschlüsse auf die Anregungsenergie der elektronischen Übergänge zu, und somit auch auf die Orbitalbesetzung der Metallzentren. Grundsätzlich sind d-d-Übergänge in zentrosymmetrischen oktaedrischen Komplexen nach der Auswahlregel von Laporte verboten. Durch Schwingungen der Liganden ändert sich die Symmetrie in oktaedrischen Komplexen jedoch kurzzeitig, wodurch das Laporte-Verbot außer Kraft gesetzt wird.^[272] Die zweite Auswahlregel besagt, dass die Gesamtspins des angeregten und nichtangeregten Zustands gleich sein müssen. Ist dies nicht der Fall, ist der Übergang Spin-verboten. Da es sich beim Mn^{III}-Ion um ein d⁴-Übergangsmetallzentrum handelt, ist aufgrund der Orbitalaufspaltung nur der eigentlich Laporte-verbotene Übergang Spin-erlaubt und demnach sollte nur eine Bande im Spektrum auftreten. Die verbotenen Anregungszustände des d⁴-Metallzentrums sind in **Abbildung 5.21** dargestellt. Links in der Abbildung ist das Energieniveau des freien Ions dargestellt. Ein kugelförmiges Ligandenfeld führt zur Anhebung des Energieniveaus und die oktaedrische Koordination letztlich zur Aufspaltung.

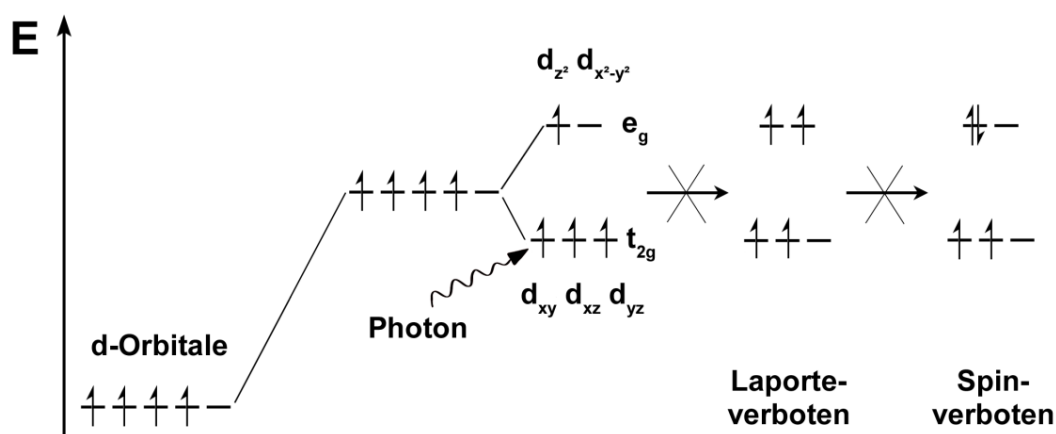


Abbildung 5.21: Ligandenfeldaufspaltung für das oktaedrische Ligandenfeld eines d⁴-Metalls im high-Spin Zustand (z. B. Mn(III)) mit den Laporte-verbotenen und Spin-verbotenen Übergängen.

Dies wird anhand des Tanabe-Sugano-Diagramms für d^4 -Kationen ersichtlich (Abbildung 5.23). Der einzige mögliche Übergang im oktaedrischen Ligandenfeld ist der $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ Übergang. Das gemessene Spektrum von Mn-CFA-6 (Abbildung 5.22) setzt sich jedoch aus mehreren Banden zusammen. Die beiden Übergänge bei ca. 30500 und 44000 cm^{-1} liegen im typischen Bereich für Charge-Transfer- und Liganden-Übergänge. Die beiden verbleibenden Übergänge bei 22400 und 15000 cm^{-1} stammen folglich von den d-d-Elektronenübergängen der Manganzentren. Beide Werte liegen jedoch etwas außerhalb des typischen Intervalls von 16000 bis 21000 cm^{-1} für d^4 -Manganzentren.^[272]

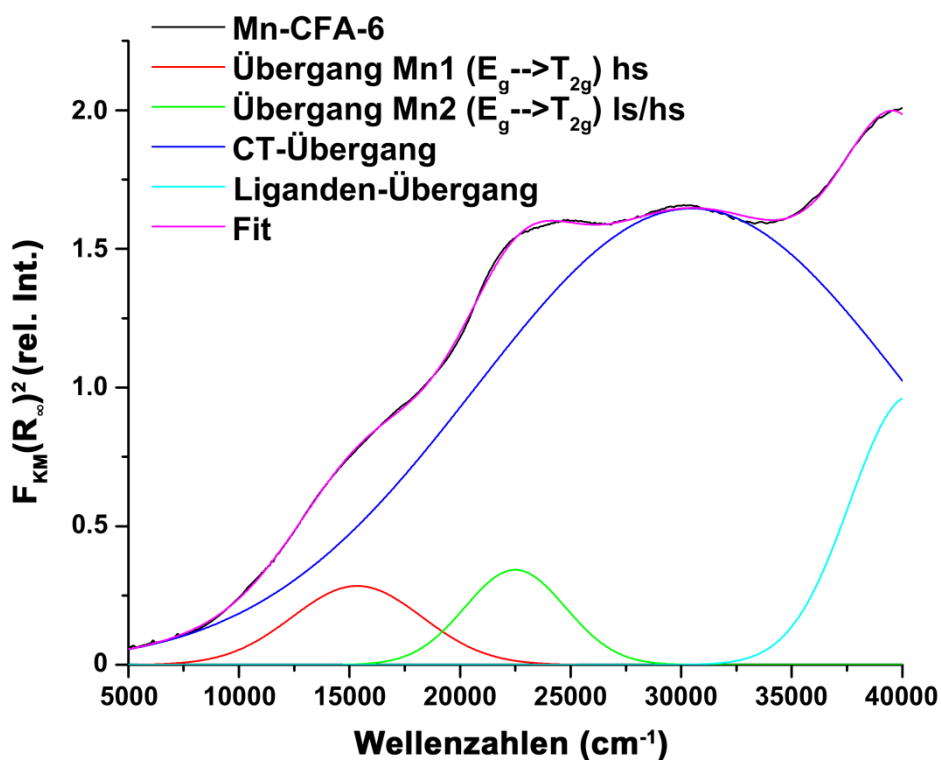


Abbildung 5.22: DR UV/vis/NIR-Spektrum von evakuiertem Mn-CFA-6 (schwarz). Das Spektrum wird von zwei starken CT-Übergängen dominiert (blaue Kurven). Bei ca. 15000 (rot) und 22400 cm^{-1} (grün) sind zwei Übergänge zu finden. Die Addition der vier Übergänge liefert den Fit (rosa) der gut mit der gemessenen Kurve übereinstimmt.

Anhand der Energie, dem Racah-Parameter^[273] für Mn^{III} und der Kristallstruktur von Mn-CFA-6 kann über das Tanabe-Sugano-Diagramm für d^4 -Übergangsmetalle eine Aussage über den Spinzustand des Manganzentrums getroffen werden. Da für d^4 -

Metallzentren jedoch nur ein möglicher Übergang existiert, ist die Kernaussage des Spektrums, dass zwei deutlich voneinander unterscheidbare Manganzentren vorliegen müssen. Dies ist anhand der Einkristalldaten nicht abwegig, da, wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt, abwechselnd gestreckte und gestauchte $[\text{MnN}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder vorliegen. Die Aufspaltungsenergie der zweiten Bande liegt für gängige Racah-Parameter (650 bis 840 cm^{-1} für Mn^{III}) in etwa im Grenzbereich zwischen high-Spin- und low-Spin-Zustand.^[272] Daher sollten mittels SQUID Messungen die Spinzustände der Manganzentren geklärt werden.

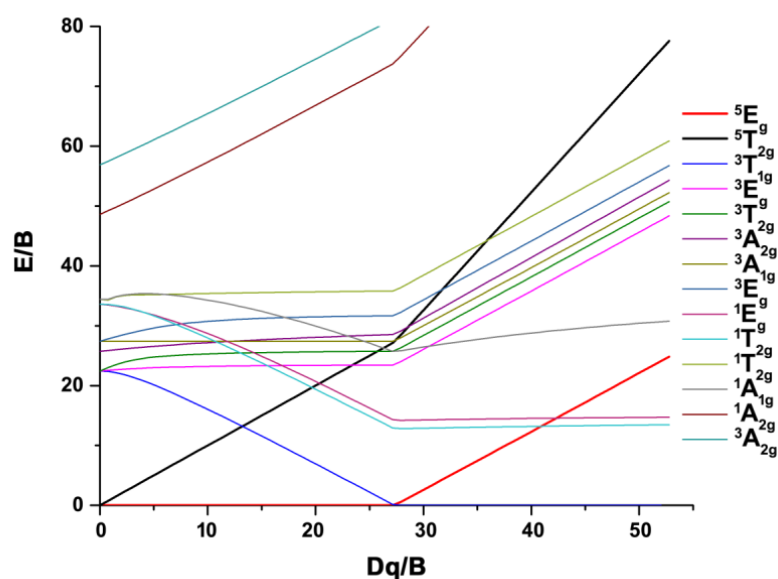


Abbildung 5.23: Tanabe-Sugno-Diagramm für d^4 -Metalle im oktaedrischen Ligandenfeld. Die dreifach entarteten energetisch tiefer liegenden Orbitale (rot) und die zweifach entarteten Orbitale (schwarz) der energetisch höher liegenden Orbitale in der Oktaederaufspaltung sind hervorgehoben. Bei Dq/B -Werten kleiner 27 liegen Komplexe im high-Spin-Zustand vor. Bei größeren Werten für Dq/B handelt es sich um Komplexe im low-Spin-Zustand.

Um mehr Informationen über den Spinzustand der Manganzentren in Mn-CFA-6 zu erlangen wurde die Magnetisierung der Probe als Funktion des Magnetfeldes betrachtet. Die Feldstärke betrug 10 kOe und die Probe wurde unter Nullfeld (*zero-field-cooled*, ZFC) und Feld gekühlten (*field-cooled*, FC) Bedingungen untersucht. In **Abbildung 5.24** sind die beiden Messkurven dargestellt. Die Suszeptibilität steigt unterhalb der Curie-Temperatur von 45 K stark an. Der Kurvenverlauf der beiden Kurven deutet auf

ferromagnetisches Verhalten hin. Beide Kurven unterscheiden sich unterhalb von 35 K deutlich und bei 18 K ändern sich die Steigungen beider Kurven erneut, was für komplexe magnetische Wechselwirkungen innerhalb der Probe unterhalb der Curie-Temperatur spricht.

Die deutliche Hysterese in der isothermen Magnetisierungskurve im Inset der **Abbildung 5.24** bestätigt zudem den Ferromagnetismus der Verbindung. Durch einen Fit in der paramagnetischen Region ergibt sich eine Weiß-Temperatur von -360 K und ein effektives magnetisches Moment von $4.8 \mu_B$. Der Wert für das magnetische Moment stimmt sehr gut mit dem Spin-only Wert für high-Spin Mn(III)-Verbindungen überein. Die negative Weiß-Temperatur deutet zudem auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung in diesem System hin. Eine weitere Messung bei Raumtemperatur konnte zeigen, dass minimale Verunreinigungen in der Probe vorliegen, wodurch keine Bestimmung des magnetischen Moments bei Raumtemperatur möglich war.

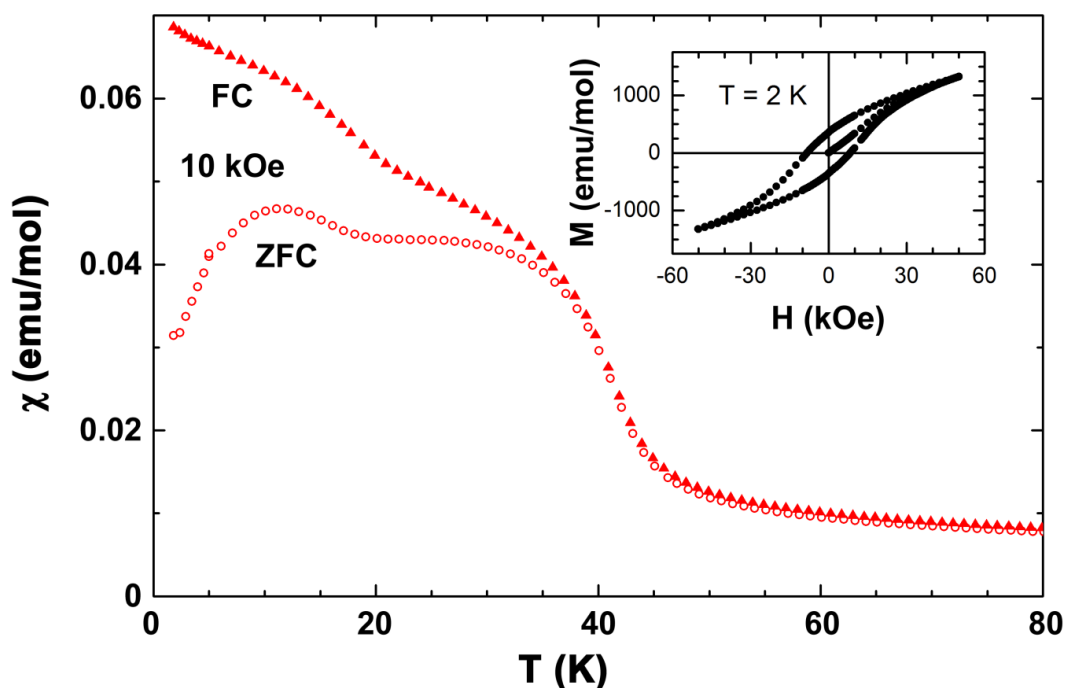


Abbildung 5.24: Magnetische Suszeptibilität von Mn-CFA-6 im Temperaturbereich zwischen 2 und 80 K bei einem Magnetfeld von 10 kOe. Die Probe wurde im Nullfeld (ZFC) und im angelegten Magnetfeld abgekühlt (FC). Das Inset zeigt die isotherme Magnetisierung bei 2 K.

Durch die magnetischen Messungen konnte gezeigt werden, dass sich Mn-CFA-6 unterhalb 120 K ausschließlich aus Mn(III)-Zentren im high-Spin-Zustand zusammensetzt. Da die Einkristallstruktur bei 100 K aufgenommen wurde, konnte durch die magnetischen Messungen gezeigt werden, dass die verzerrte Struktur der beiden Manganzentren nicht durch einen Spincrossover-Effekt erzeugt wird.

5.2.4 Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Fe-CFA-6

Nachdem die Struktur von Fe-CFA-6 restlos aufgeklärt werden konnte, wurden weitere Untersuchungen an dem Material durchgeführt. Da es sich bei MOFs in den allermeisten Fällen um poröse Netzwerke handelt wurde zunächst die Porosität der Verbindung durch Argon-Sorptionsmessungen bestimmt. Zudem wurde das Sorptionsverhalten von Fe-CFA-6 gegenüber weiteren Gasen untersucht. Aufgrund der dunklen Farbe von Fe-CFA-6 wurde außerdem das Absorptionsspektrum von Fe-CFA-6 aufgenommen und analysiert. Basierend auf den Resultaten dieser Messungen, die auf eine sehr geringe optische Bandlücke hinweisen, wurde schlussendlich die elektrische Leitfähigkeit von Fe-CFA-6 mit Hilfe von dielektrischer Spektroskopie untersucht.

5.2.4.1 Sorptionsverhalten von Fe-CFA-6

Um die Porosität des Netzwerks zu bestimmen wurde das Lösemittel über 16 Stunden bei 250 °C im Vakuum entfernt. Anschließend wurde die Probe auf 77 K gekühlt und die Sorption von Argon in Abhängigkeit des Relativdrucks gemessen. Die Argonsorptionsisothermen sind in **Abbildung 5.25** gezeigt. Die Isothermen weisen den typischen Verlauf einer Langmuir-Isotherme^[274] oder Isotherme des Typs I auf, was auf ein mikroporöses Material hindeutet.^[275] Das bedeutet, dass die Verbindung schon bei geringem Partialdruck große Mengen Argon adsorbiert. Dieses Verhalten ist typisch für mikroporöse Substanzen. Zudem tritt keine nennenswerte Hysterese zwischen Adsorption und Desorption auf. Das Auftreten und die Ausprägung einer Hysterese kann Rückschlüsse über die Porengeometrie zulassen.^[276]

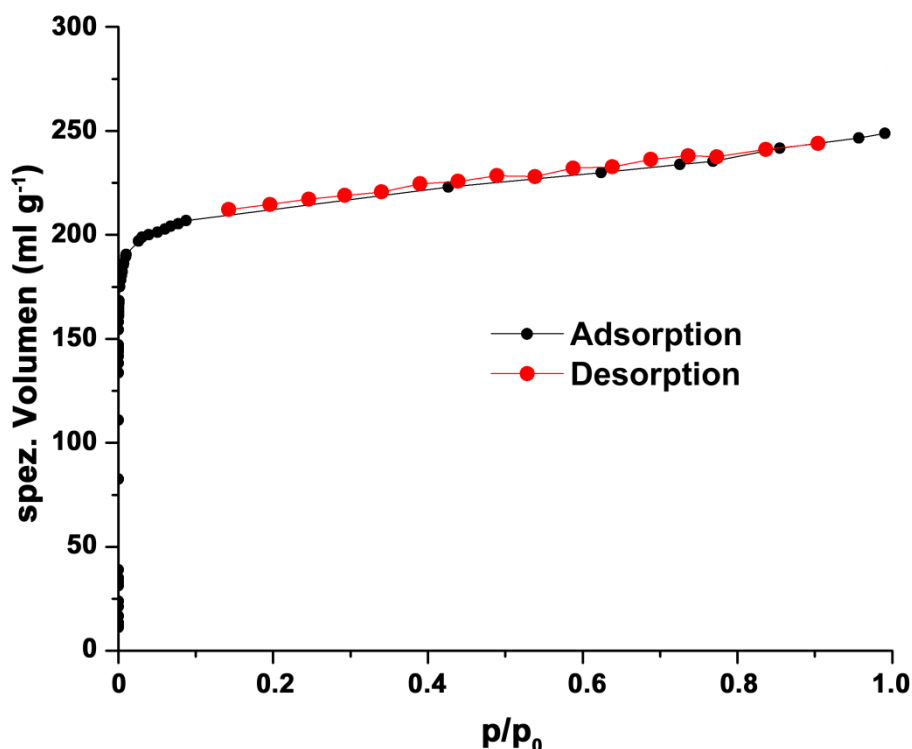


Abbildung 5.25: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Fe-CFA-6, gemessen mit Argon bei 77 K. Bereits bei sehr niedrigem Partialdruck ist eine Aufnahme von großen Mengen Argon sichtbar.

Aus dem Verlauf der Adsorptionsisotherme kann über das von Brunauer, Emmet und Teller entwickelte Modell die spezifische Oberfläche der Verbindung errechnet werden.^[277] Für Fe-CFA-6 beträgt die spezifische Oberfläche $\sim 730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Zusätzlich kann aus dem Verlauf der Isotherme über ein DFT-Monte-Carlo-Modell die Porengrößenverteilung angenähert werden. Für Fe-CFA-6 ergibt sich ein einziges Maximum in der Porengrößenverteilung (vgl. **Abbildung 5.26**) bei ca. 5.7 \AA . Abgesehen von dieser Porengröße liegen also keine Poren im Netzwerk vor. Die aus der Isotherme errechnete Porengröße von 5.7 \AA passt perfekt zur Porengröße von 5.9 \AA , die aus der Einkristallstruktur ermittelt werden konnte (vgl. **Abbildung 5.18**). Außerdem zeigt der Verlauf der Porengrößenverteilung, dass keine oder nur sehr wenige Gitterdefekte vorliegen, da sonst vermutlich noch weitere Maxima in der Porengrößenverteilung zu finden wären. Das Mikroporenvolumen von Fe-CFA-6 wurde aus der Adsorptionsisotherme bei einem Relativdruck p/p_0 von 0.25 bestimmt. Der Wert für das Mikroporenvolumen von Fe-CFA-6 beträgt 0.267 ml g^{-1} , der mit der PLATON-Software berechnete Wert beträgt

0.226 ml g⁻¹. Aus dem spezifischen Porenvolumen kann das freie Volumen pro Elementarzelle berechnet werden. Es beträgt in etwa 363 Å³, was 3.5 Molekülen DMAc pro Elementarzelle entspräche. Der aus der Restelektronendichte ermittelte Anteil an Lösemittel in den Poren liegt damit mit 2.4 Molekülen DMAc etwas unterhalb dieses Werts. Der über die SQUEEZE-Funktion^[258,259] ermittelte Wert für das zugängliche Porenvolumen beträgt hingegen *ca.* 498.5 Å³. Da die Abweichung zwischen den beiden Werten relativ gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass Fe-CFA-6 permanente Porosität aufweist und das Porensystem nicht, wie im Fall von Fe-MIL-53, beim Ausheizprozess kollabiert. Atmende Strukturen können zwar zu interessanten Anwendungen führen, dennoch ist diese strukturelle Eigenschaft, aufgrund der großen Änderung im Elementarzellenvolumen und damit einhergehend geringer Langzeitstabilität, für kommerzielle Anwendungen eher ungünstig.

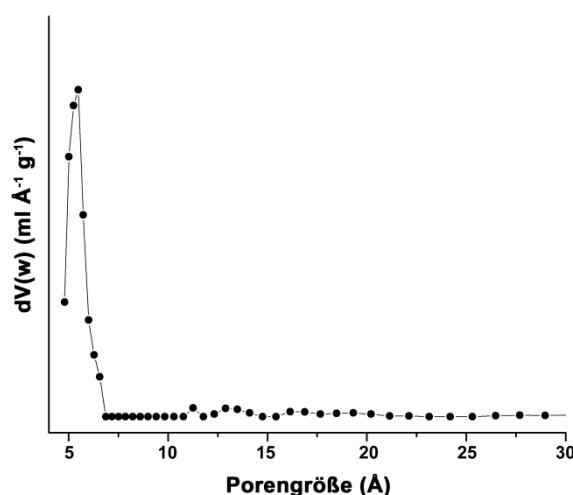


Abbildung 5.26: Porengrößenverteilung von Fe-CFA-6 berechnet aus der Argon-Sorptionsisotherme mittels NLDFT-Monte-Carlo Simulation.

Nachdem die Porosität von Fe-CFA-6 zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, wurde das Sorptionsverhalten des Materials gegenüber anderen Gasen untersucht. Die Sorptionsisothermen von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff sind in **Abbildung 5.27** und **Abbildung 5.29** gezeigt. Für jedes Gas wurden vier Sorptionsisothermen gemessen um über die umgeformte Clausius-Clapeyron-Gleichung (Gl. 5.1 und 5.2) die isostere Adsorptionswärmen Q_{st} für die verwendeten Gase zu bestimmen. Die Isothermen von Wasserstoff wurden bei Temperaturen von 97 bis 112 K in Schritten von 5 K

gemessen, die Isothermen von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff bei Temperaturen von 183 K bis 213 K in Schritten von 10 K. Der Verlauf der Isothermen bei geringen Relativdrücken ist annähernd linear (vgl. **Abbildung 5.27**). Bei höherem Relativdruck nähern sich die Isothermen ihren Grenzwerten an. Zusätzlich kann das spezifische adsorbierte Volumen an Wasserstoff bei Normaldruck ermittelt werden. Für 97 K beträgt es $\sim 109 \text{ ml g}^{-1}$, für 112 K beträgt es $\sim 68 \text{ ml g}^{-1}$.

Nachfolgend wird die Berechnung der isosteren Adsorptionswärme anhand des Beispiels der Wasserstoffsorption gezeigt. Die Auswertungen von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff sind im Anhang zu finden (**Abbildung A 9** und **Abbildung A 10**). Durch Einsetzen der ermittelten Wertepaare von Druck und Temperatur bei konstantem adsorbiertem Gasvolumen in die transformierte Clausius-Clapeyron-Gleichung (Gl. 5.2) kann über die Steigung der linearen Regression die isostere oder latente Adsorptionswärme ermittelt werden. Da mindestens vier Punkte für diese Auswertung benötigt werden, können im Fall von Wasserstoff nur Volumina bis maximal 60 ml g^{-1} berücksichtigt werden. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung für ideale Gase bei geringen Temperaturen und Drücken lautet:^[278]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pL}{T^2R} \quad p = \text{Druck, } T = \text{Temperatur, } L = \text{isostere/latente Wärme [J mol}^{-1}\text{], } R = \text{ideale Gaskonstante [J mol}^{-1} \text{K}^{-1}\text{]} \quad (5.1)$$

Durch Integration und Transformation erhält man folgende lineare Gleichung, die zur Bestimmung der latenten Sorptionswärme dient:

$$\ln p = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \rightarrow \ln p = -L \cdot \frac{1}{1000 RT} + c \quad (5.2)$$

$$y = m \cdot x + t$$

Aus der Steigung m kann direkt die latente Sorptionswärme L in kJ mol^{-1} abgelesen werden. Die Auftragung der linearen Regressionen zur Sorptionswärmebestimmung von Wasserstoff ist in **Abbildung 5.28** zusammen mit den errechneten Werten für die Sorptionswärme gezeigt. Die aus den Messdaten ermittelten Werte für die Adsorptionswärme liegen zwischen 7.1 und 7.4 kJ mol^{-1} , was für reine Physisorption des Wasserstoffs auf Fe-CFA-6 spricht, da bei der Sorptionswärme bei Physisorption Werte zwischen 5 und 10 kJ mol^{-1} annimmt.^[279] Da in Fe-CFA-6 keine freien Bindungsstellen am Metallzentrum vorliegen, ist dies auch nicht weiter verwunderlich. Anders ist dies z. B. im Fall

von Cu^{I} -MFU-4l das durch thermische Aktivierung von Cu^{II} -MFU-4l-Formiat erzeugt wird. Die experimentell bestimmte Sorptionswärme von molekularem Wasserstoff beträgt 32 kJ mol^{-1} in relativ guter Übereinstimmung mit der DFT berechneten Sorptionswärme von 25 kJ mol^{-1} .^[280] In diesem Fall bindet der Wasserstoff molekular an die Cu^{I} -Zentren, weshalb der Wert für die Sorptionswärme mehr als viermal so hoch wie im Fall von Fe-CFA-6 und sogar höher als die isosteren Adsorptionswärme für die Bildung von Metallhydriden bei Raumtemperatur ist. Diese beträgt zwischen 15 und 24 kJ mol^{-1} .^[281]

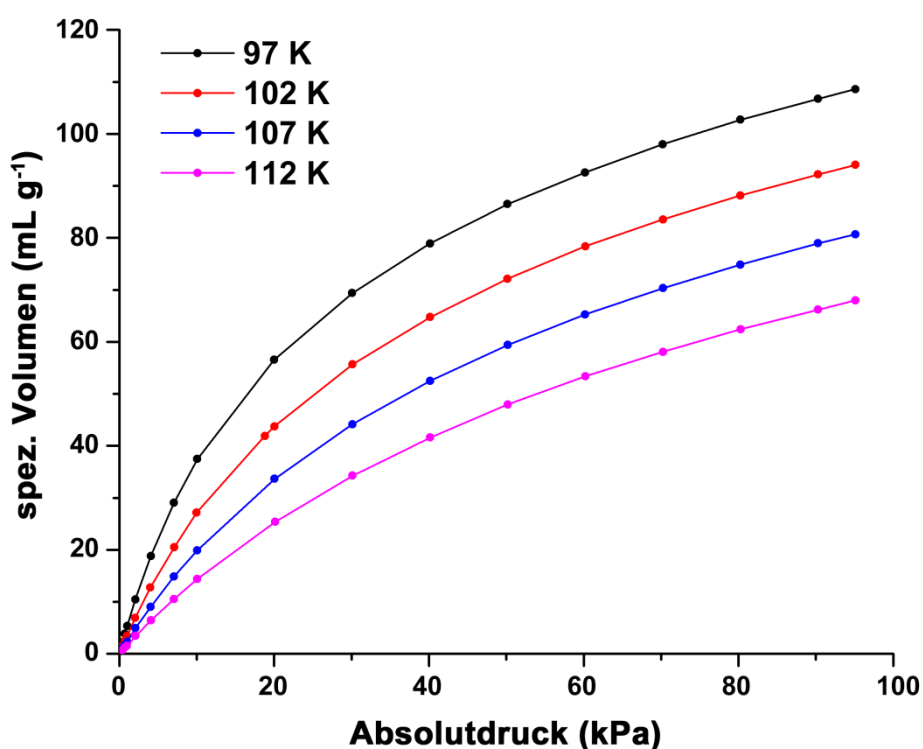


Abbildung 5.27: Wasserstoff-Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6 aufgenommen im Temperaturbereich zwischen 97 und 112 K. Die Probe wurde vor der Messung bei $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum ausgeheizt und anschließend gemessen.

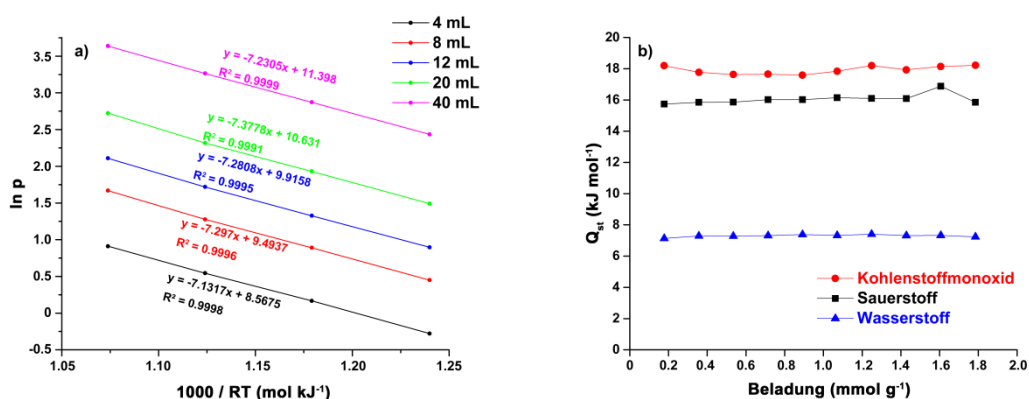


Abbildung 5.28: a) Bestimmung der Sorptionswärme der Adsorption von Wasserstoff durch Einsetzen der Messdaten in die Clausius-Clapeyron-Gleichung. Die isostere Adsorptionswärme ist aus der Steigung der Geraden ablesbar: ca. -7.3 kJ mol^{-1} ; b) Isostere Adsorptionswärme von Fe-CFA-6 gegen die Beladung mit den Gassorten Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Wasserstoff.

Neben der Wasserstoffsorption wurden Sorptionsisothermen mit Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 183 und 213 K aufgenommen. Die Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6 mit beiden Gasen sind in **Abbildung 5.29** gezeigt. Anhand der Isothermen wird deutlich, dass die Wechselwirkungen von Fe-CFA-6 mit Kohlenstoffmonoxid etwas stärker ausgeprägt sind als mit Sauerstoff. Erkennbar ist dies v. a. am steileren Anstieg der CO-Isothermen bei niedrigem Relativdruck.

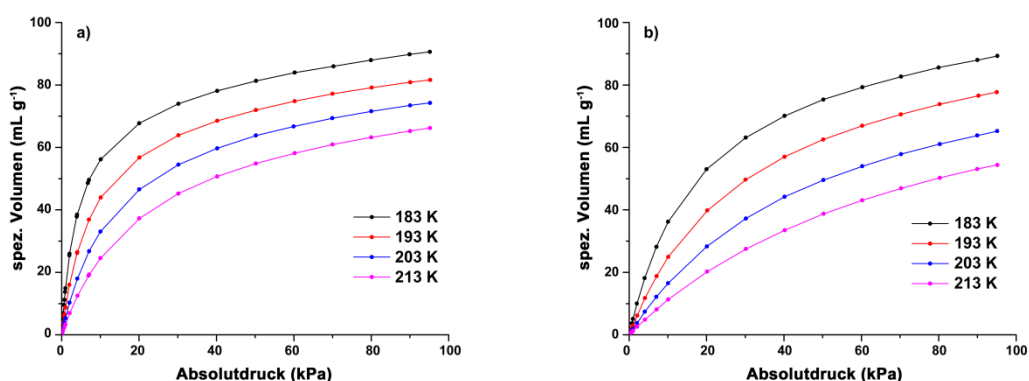


Abbildung 5.29: Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6 mit CO (a) und O₂ (b) gemessen bei 183, 193, 203 und 213 K. Deutlich erkennbar ist, dass Kohlenstoffmonoxid im Vergleich zu Sauerstoff bei tieferen Relativdrücken etwas stärker an Fe-CFA-6 adsorbiert.

Die Auswertung der Messungen ergibt für die isostere Adsorptionswärme von Kohlenstoffmonoxid auf Fe-CFA-6 bei Beladungen zwischen 0.2 und 1.8 mmol g⁻¹ einen mittleren Wert von 17.9 kJ mol⁻¹. Dieser Wert liegt eindeutig im Bereich reiner Physisorption. Für Sauerstoff ist der mittlere Wert der Adsorptionswärme für Beladungen zwischen 0.2 und 1.8 mmol g⁻¹ mit 16.1 kJ mol⁻¹ wie erwartet etwas geringer als für Kohlenstoffmonoxid und deshalb findet für Sauerstoff an Fe-CFA-6 ebenso ausschließlich Physisorption statt. Die isothermen Adsorptionswärmen von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff auf Fe-CFA-6 sind in Abhängigkeit der Beladung in **Abbildung 5.28b** dargestellt.

Aufgrund der Kurvenverläufe der Sorptionsisothermen und aufgrund der linearisierten Auftragungen der Clausius-Clapeyron-Gleichung wird deutlich, dass keine besonders starken Wechselwirkungen zwischen Fe-CFA-6 und den Adsorbaten vorliegen. Genauer gesagt liegen die latenten Adsorptionswärmen für alle drei Adsorbate im Bereich von physikalischer Adsorption, also Physisorption. Demnach bildet sich keine chemische Bindung zwischen den Gasmolekülen des Adsorbats und den Atomen des Gerüsts von Fe-CFA-6. Daher kann ausgeschlossen werden, dass freie Koordinationsstellen, die z. B. durch Fehlstellen im Gitter erzeugt werden könnten, an den Eisenzentren vorliegen.

5.2.4.2 UV/vis/NIR-Spektroskopie von Fe-CFA-6

Die Absorption von Licht ist ein wichtiges Merkmal zur Charakterisierung von Festkörpern. Aufgrund der Farbe eines Festkörpers können aufgrund der Ligandenfeldaufspaltung beispielsweise Rückschlüsse auf den Oxidationszustand des Metallatoms gezogen werden. Relativ eindeutig ist dies im Fall von Kupfer, das charakteristisch eher farblose (Cu^I) und grüne oder blaue (Cu^{II}) Komplexe bildet. Für Eisenkomplexe lassen sich aufgrund der Farbe allein keine allgemeingültigen Aussagen tätigen. Grundsätzlich gilt, dass Fe^{II}-Komplexe eher farblos oder schwach grünlich gefärbt sind.^[11,282] Bei Fe^{III}-Komplexen treten hingegen oftmals kräftige Farben im gelben bis roten Bereich der Farbskala auf. Dennoch gibt es auch komplett farblose Fe^{III}-Komplexe wie z. B. [Fe(OH₂)₆]³⁺. Dies ist auch aufgrund der Elektronenkonfiguration einleuchtend, da im Fall von high-Spin Fe^{III}, wie beim isoelektronischen high-Spin Mn^{II}, aufgrund der vollbesetzten Energieniveaus alle d-d-Elektronenübergänge sowohl Laporte- als auch Spinverboten sind. Da die energetisch tiefer liegenden Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips nicht in den e_g-Zustand angeregt werden können, sind diese Komplexe theoretisch farblos.

Dennoch treten in Fe^{III} -Komplexen wie z. B. im gelbbraunen $\text{FeO}(\text{OH})$ oder im rotbraunen Fe_2O_3 kräftige Farben auf. Grund dafür ist nicht die Anregung von d-d-Übergängen sondern die Erhöhung der positiven Ladung am Metallzentrum ($\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) und damit einhergehend die bathochrome Verschiebung von Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer-Übergängen in den sichtbaren Bereich. Um solche Charge-Transfer-Übergänge zu charakterisieren wurden UV/vis/NIR-Spektren von Fe-CFA-6 im Bereich zwischen 2000 und 250 nm aufgenommen. Zudem sollte untersucht werden, ob eindeutige Fe^{III} oder auch Fe^{II} -Übergänge zu detektieren sind.

Das Kubelka-Munk-transformierte Absorptionsspektrum von Fe-CFA-6 zeigt eine sehr breite Absorptionsbande, die sich über den kompletten sichtbaren Bereich des Spektrums erstreckt (vgl. **Abbildung 5.30**). Zum Vergleich ist auch das Absorptionsspektrum von Sonnenlicht gezeigt. Das Absorptionsmaximum von Fe-CFA-6 liegt demzufolge in etwa bei einer Wellenlänge von 570 nm. Die Absorptionsbande ist ungewöhnlich breit und deutet daher nicht auf einen definierten Elektronenübergang hin, sondern eher auf eine komplexere Bandstruktur. Dennoch kann durch diese breite Absorptionsbande die schwarze Farbe des Materials erklärt werden. Da Anregungsmaxima in diesem Bereich sowohl typisch für Fe^{II} als auch für Fe^{III} -Kationen bekannt sind, kann durch die Absorptionsspektroskopie keine Aussage über den Oxidationszustand des Eisens getroffen werden.^[272] Zumal auch ein Intervalence-Charge-Transfer-Übergang zwischen möglicherweise vorliegenden Fe^{II} -Zentren und den mehrheitlich (>98 %) vorliegenden Fe^{III} -Zentren in Fe-CFA-6 für diese breite Absorptionsbande verantwortlich sein könnte.^[283]

Zusätzlich zu den Informationen über Charge-Transfer-Übergänge können solche Absorptionsspektren auch Informationen über optoelektronische Eigenschaften enthalten. Da stark gefärbte Festkörper, wie z. B. Fe_2O_3 , aber auch komplett farblose Festkörper, wie z. B. TiO_2 oftmals relativ kleine optische Bandlücken aufweisen. Die optische Bandlücke von Fe_2O_3 beträgt beispielsweise 2.2 eV, die von Titandioxid 3.02 eV (Rutil) oder 3.2 eV (Anatas).^[21]

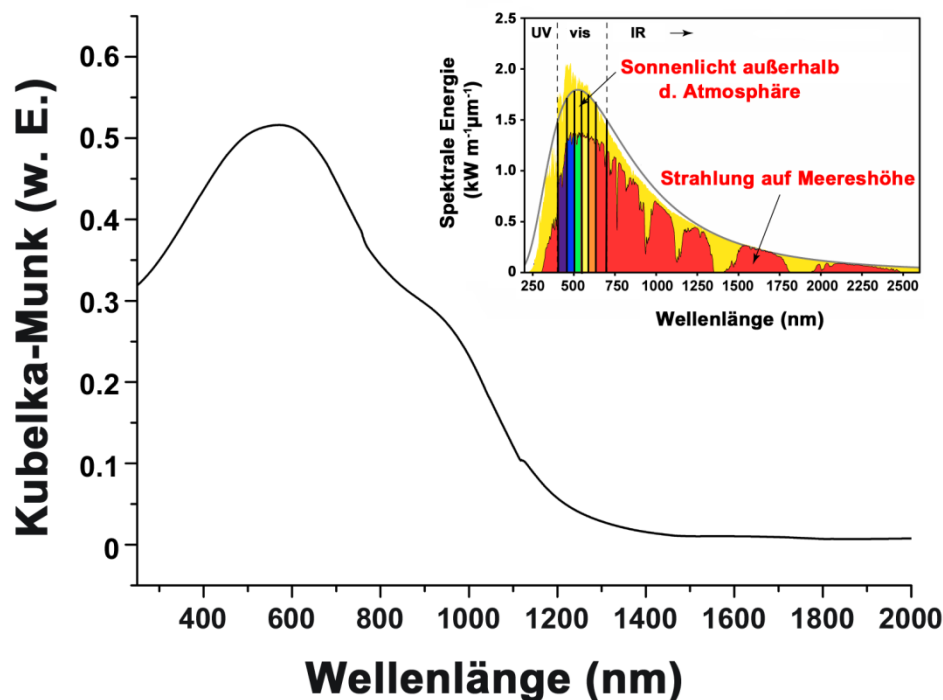


Abbildung 5.30: Kubelka-Munk Transformation des Absorptionsspektrums von Fe-CFA-6. Die Probe wurde mit BaSO₄ vermischt im Wellenlängenbereich von 250 bis 2000 nm gemessen. Anhand des Spektrums wird deutlich, dass ein breites Absorptionsmaximum bei etwa 570 nm vorliegt, das sich über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums erstreckt. Inset: Spektrum des Sonnenlichts zur Verdeutlichung. Abbildungsverändert übernommen aus ^[107].

In **Abbildung 5.31** ist eine Aufnahme von Fe-CFA-6 zu sehen, die mit einem Auflichtmikroskop erstellt wurde. Deutlich zu sehen sind je nach Auftreffwinkel des Lichts schwarze und metallisch glänzende Kristalle. Daher eröffnete sich die Fragestellung ob es sich im Fall von Fe-CFA-6 um einen Halbleiter handelt, da die extrem breite Absorptionsbande über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums eher gegen einen IVCT-Übergang und für einen Halbleiter spricht. Aufgrund dessen wurde auch das Absorptionsspektrum von Fe-CFA-6 mittels der Auftragung der sogenannten Tauc-Plots ausgewertet. Die Formel zur Auftragung der Tauc-Plots lautet:^[284-286]

$$(\alpha \cdot hv) \propto A(hv - E_g)^n \quad (5.3)$$

mit α = Absorptionskoeffizient, $h\nu$ = Energie, A = Absorptionskonstante, E_g = Bandlückenenergie, $n = 1/2, 3/2, 2, 3$.

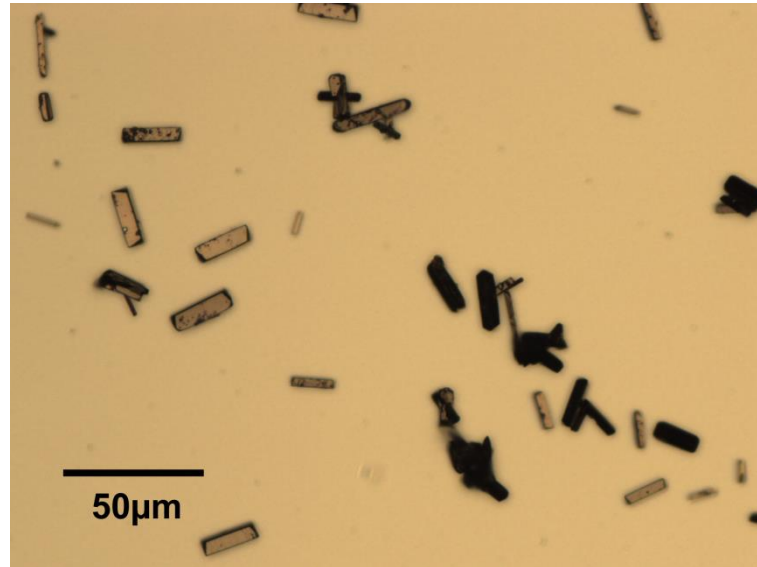


Abbildung 5.31: *Fe-CFA-6-Kristalle unter dem Auflichtmikroskop. Metallischer Glanz (Totalreflexion des Lichts) und schwarze Färbung einzelner Kristalle sind deutlich zu unterscheiden.*

Dafür wurde die Wellenlänge in Energie umgerechnet und gegen die Absorption in der Kubelka-Munk-transformierten Darstellung aufgetragen. Die Absorptionskonstante hat keinen Einfluss auf die Auswertung und wird daher gleich 1 gesetzt. Durch Umformen der Gleichung 5.3 erhält man:

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{n}} \propto (hv - E_g) \quad (5.4)$$

Die Konstante n kann dabei Werte von $1/2$, $3/2$, 2 und 3 annehmen, die für direkte erlaubte, direkte verbotene, indirekte erlaubte und indirekt verbotene Übergänge eingesetzt werden. Somit ergeben sich vier Tauc-Plots die einzeln betrachtet werden müssen. Dabei findet sich in jeder Kurve ein annähernd linearer Bereich wieder, durch dessen Extrapolation der Achsenschnittpunkt mit der x-Achse und somit die jeweilige Bandlückenenergie für den jeweiligen Übergang ermittelt werden kann. Für einen direkten Halbleiter wird der direkte erlaubte Übergang ausgewählt um die Bandlücke zu bestimmen, während bei indirekten Halbleitern der indirekte erlaubte Übergang ausgewählt wird. Die vier Tauc-Plots sind in **Abbildung 5.32** gezeigt. Unter der Annahme, dass für Fe-CFA-6 ein direkter Übergang vorliegt, beträgt die, über den Tauc-Plot ermittelte, direkte erlaubte Bandlücke ca. 1.43 eV. Das entspricht ziemlich genau dem Wert für die direkte Bandlücke von Galliumarsenid (vgl. **Tabelle 2.2**), einem Halbleitermaterial, das bereits in vielen kommerziellen Anwendungen verwendet wird. Die

Bandlücke für den verbotenen direkten Übergang beträgt laut der Auftragung nach Tauc nur 0.95 eV und die Bandlücken für die beiden indirekten Übergänge, erlaubt und verboten betragen demnach 0.88 eV und 0.75 eV. Für die Bandlücke von Fe-CFA-6 wird angenommen, dass die aus den Tauc-Plots bestimmte, direkte Bandlücke dem realen Wert am ehesten entspricht, da der lineare Bereich des Tauc-Plots hier am größten ist. Dennoch bleibt zu beachten, dass das Reflexionsspektrum nicht den Verlauf zeigt, den man für einen idealen Halbleiter erwarten würde (vgl. **Abbildung 2.14**). Sowohl die Farbe und der metallische Glanz von Fe-CFA-6 als auch die über den Tauc-plot abgeschätzte direkte Bandlücke von 1.43 eV sprechen aber dafür, dass die Verbindung Fe-CFA-6 Halbleitereigenschaften aufweist.

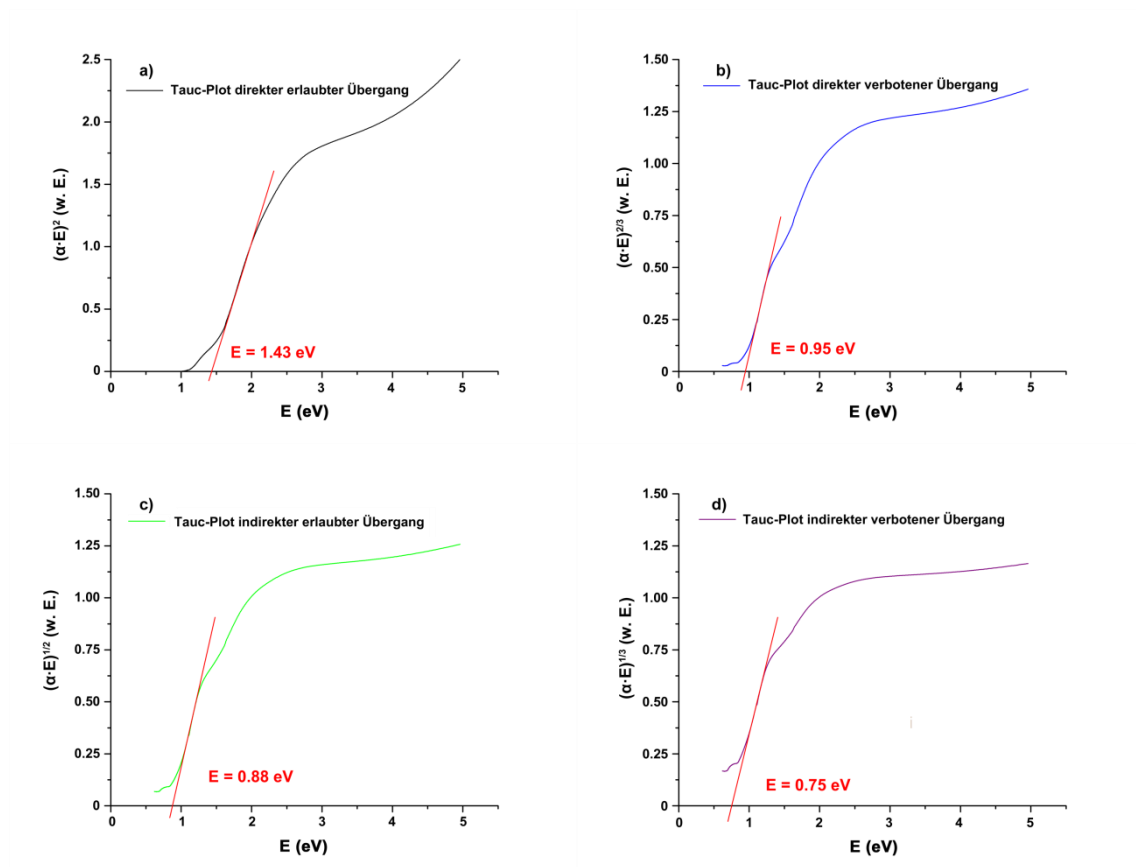


Abbildung 5.32: Tauc-Plots des Absorptionsspektrums von Fe-CFA-6 mit $n = 1/2, 3/2, 2$ und 3 für die Bandübergänge direkt erlaubt (a), direkt verboten (b), indirekt erlaubt (c) und indirekt verboten (d). Am Achsenschnittpunkt der linearen Regression ist die Energie der Bandlücke abzulesen.

5.2.4.3 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Fe-CFA-6

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von MOFs gestaltet sich aus vielerlei Gründen als relativ schwierig. Die Arbeitsgruppe um Dincă *et al* schlägt daher vor, Einkristalle direkt zu kontaktieren und den Ohm'schen Widerstand der Kristalle über die Aufnahme von I - U -Kurven zu bestimmen, um vergleichbare Datensätze zu erhalten. Für Materialien mit geringer elektrischer Leitfähigkeit ist dabei die Kontaktierung an zwei Punkten ausreichend.^[287]

Ist der Ohm'sche Widerstand der Probe jedoch sehr hoch, so liefert diese Methode keine verlässlichen Werte für die elektrische Leitfähigkeit. Des Weiteren spielt die Anisotropie der Verbindungen eine große Rolle, da je nach Struktur 1D-, 2D- oder 3D-Leitungsbahnen vorliegen. Liegen beispielsweise nur 1D-Leitungsbahnen vor, muss die Kontaktierung der Kristalle auf den richtigen Kristallflächen erfolgen, da sonst kein Stromfluss messbar wäre. Daher muss durch Röntgendiffraktometrie geklärt werden, welche Kristallflächen zu kontaktieren sind. Zusätzlich werden für diese Messmethode Einkristalle von gewisser Größe benötigt. Da MOF-Kristalle meist eine sehr geringe Größe aufweisen ist die direkte Kontaktierung mit Silber- oder Kohlenstoffleitpaste relativ anspruchsvoll. Um die Kristalle zu kontaktieren müssen diese mit der Leitpaste bestrichen werden und metallische Kontakte an den Enden angebracht werden. Die Kristalle von Azolat-MOFs sind oftmals sehr klein, weshalb diese Messmethode für Fe-CFA-6 nicht angewendet werden konnte.

Um die genannten Probleme zu umgehen, wurde eine andere Methode angewendet um die Leitfähigkeit von Fe-CFA-6 zu bestimmen. Mittels dielektrischer Spektroskopie kann eine pulverförmige Probe, entweder als lose Schüttung oder als gepresstes Pellet untersucht werden. Die Probe wird dabei zwischen zwei Kondensatorplatten platziert und die Impedanz, also der Wechselstromwiderstand der Probe in Abhängigkeit der Frequenz bestimmt.

Die **Abbildung 5.33** zeigt die dielektrische Konstante ε' und die dielektrische Leitfähigkeit σ' von CFA-6 in Abhängigkeit der Temperatur im Frequenzbereich von 0.01 Hz bis 1.08 MHz. Dabei wird deutlich, dass ε' unterhalb von 235 K nahezu temperatur- und frequenzunabhängig ist (a). In dieser Region ist die dielektrische Konstante von der ionischen und elektronischen Polarisierbarkeit der Probe abhängig.

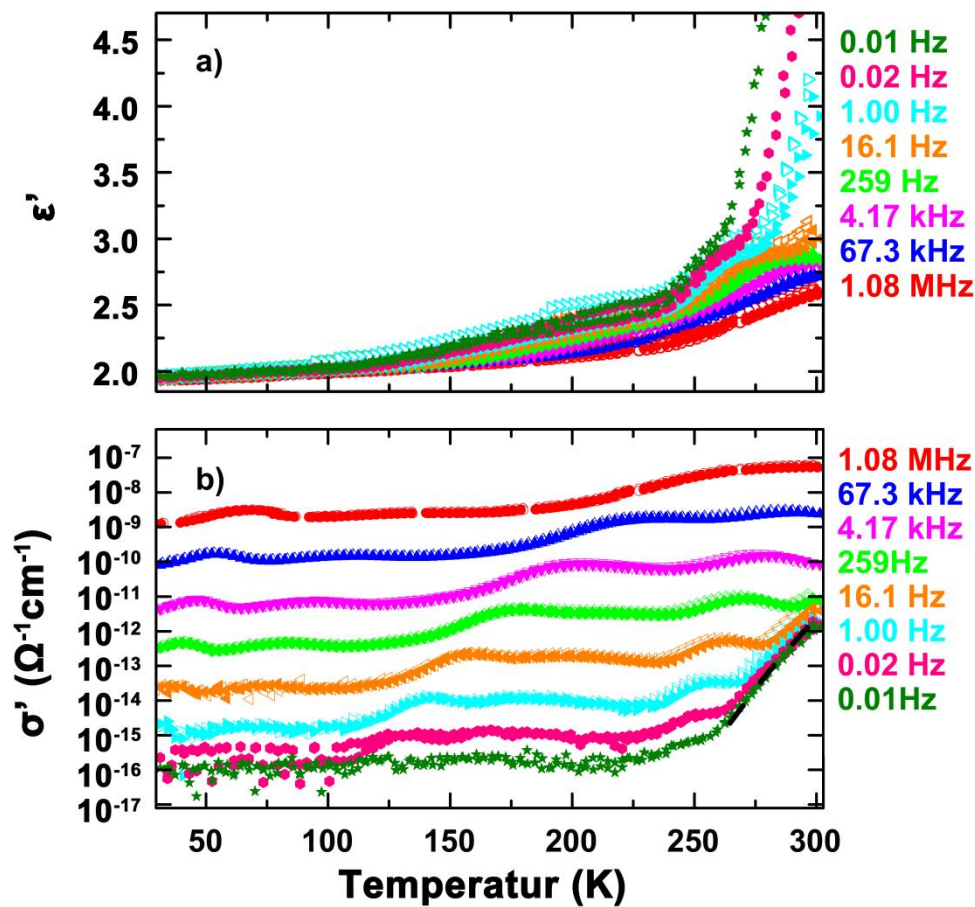


Abbildung 5.33: Dielektrische Leitfähigkeit und dielektrische Konstante in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen.

Oberhalb von etwa 260 K steigt die Permittivität der Probe, aber auch die dielektrische Leitfähigkeit der Probe bei niedrigen Frequenzen linear an. Dieser Sachverhalt ist in **Abbildung 5.33 (b)** mit einer schwarzen Linie verdeutlicht. Ein derartiger frequenzunabhängiger Verlauf wird gewöhnlich als Anzeichen für Gleichstrom-Leitfähigkeit angesehen. In heterogenen Proben treten meist mehrere dieser Bereiche auf, von denen jeder eine bestimmte Richtung der Leitfähigkeit durch die Probe beschreibt, z. B. den Ladungstransport über Oberflächen, Korngrenzen oder durch die Probe. In diesem Fall könnte dieser Bereich jedoch die DC-Leitfähigkeit der Probe zeigen, da die zugehörigen Werte für ϵ' moderat sind und daher auf einen intrinsischen Ursprung hinweisen.

5.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Mit der Synthese der CFA-6-Familie gelang es die ersten MOFs mit dem 4,4'-Bipyrazol-Liganden und dreiwertigen Metallzentren zu synthetisieren. Mn-CFA-6 ist bis dato sogar das erste MOF, das ausschließlich Mangan(III)-Zentren enthält, jedoch eine sehr geringe chemische und thermische Stabilität aufweist. Die CFA-6-Struktur weist eine eindimensionale Kanalstruktur auf, die von Metallhydroxid-Ketten und dem organischen Liganden aufgespannt wird. Dieses Strukturmotiv ist bereits mit dem 1,4-Benzodicarbonsäure-Liganden bekannt (MIL-53). Der metallische Glanz und die dunkle Färbung von Fe-CFA-6 sprechen zudem für spezielle optoelektronische Eigenschaften des Materials.

Hinsichtlich der Anwendung in MOF@SAW-Sensoren wäre elektrische Leitfähigkeit eine wünschenswerte Eigenschaft des MOFs, um neben der Gasbeladung auch die Leitfähigkeitsänderung durch Gasadsorption als zweiten Parameter zu analysieren. Mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie konnte die optische Bandlücke von Fe-CFA-6 bestimmt werden. Sie beträgt in etwa 1.4 eV und deutet damit auf das Verhalten eines Halbleiters hin. Dielektrische Spektroskopie konnte letztendlich Aufschluss geben, dass im Fall von Fe-CFA-6 elektrische Leitfähigkeit nachzuweisen ist. Die elektrische Leitfähigkeit ist mit etwa $2 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur zwar sehr gering, bei höherer Temperatur steigt die Leitfähigkeit, womit belegt werden konnte, dass Fe-CFA-6 ein Halbleitermaterial ist. Außerdem könnte eine optische Anregungsquelle benutzt werden oder eine Dotierung mit Elektronendonoren vorgenommen werden um die Leitfähigkeit weiter zu erhöhen.

Die Synthese von MOFs mit dreiwertigen Metallsalzen legt auch die Verwendung anderer Metallsalze, abgesehen von Eisen-, Mangan- und Galliumsalzen nahe. Daher wurden viele weitere Experimente durchgeführt um die Verbindungen Cr-, Co- und Ru-CFA-6 zu synthetisieren. Alle Versuche Co^{III} -CFA-6 herzustellen scheiterten, da entweder ein amorpher Niederschlag oder die violetten Kristalle von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPZ})]^{[108]}$ entstanden. Auch die Verwendung von nicht-reduzierenden Lösungsmitteln wie z. B. DMAc und NMP führten nicht zur gewünschten Zielverbindung. Viele Versuche Cr-CFA-6 zu synthetisieren liefen ebenfalls ins Leere, da einerseits amorphe Niederschläge, andererseits klare Lösungen resultierten. Die Untersuchung der Niederschläge aus einigen Reaktionsansätzen (z.B. Ansatz 104 in **Tabelle A 3**) mittels IR-Spektroskopie lieferte jedoch Grund zu der Annahme, dass das gleiche Verknüpfungsschema wie bei den anderen

CFA-6-Strukturen vorliegt. Das Spektrum von Cr-CFA-6 ist in **Abbildung A 11** im Anhang gezeigt und mit den Spektren von Fe-CFA-6 und Ru-CFA-6 verglichen. Die Untersuchung des Niederschlags von Cr-CFA-6 auf Porosität führte hingegen zu keinem Ergebnis. Ähnliche Beobachtungen konnten auch für Ru-CFA-6 gemacht werden. Bei einigen mikrowellenunterstützten Synthesen konnten unter dem Mikroskop winzige Kristallite entdeckt werden (bspw. Ansatz 33 in **Tabelle A 3**), woraufhin sowohl ein Pulverdiffraktogramm als auch ein IR-Spektrum gemessen wurden. Das Pulverdiffraktogramm zeigt keinerlei Reflexe, während das IR-Spektrum der amorphen Substanz ähnliche Schwingungsbanden wie die anderen Vertreter der CFA-6-Familie aufweist. Aufgrund der geringen Probenmasse konnten im Fall von Ru-CFA-6 jedoch keine Sorptionsmessungen durchgeführt werden.

5.3 Entwicklung von CFA-10 und CFA-11

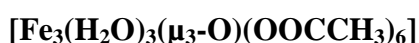
Da die elektrische Leitfähigkeit von Metall-organischen Gerüstverbindungen von verschiedenen Faktoren abhängt, wurden mehrere Lösungsansätze verfolgt, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die beiden gängigen Mechanismen, die Leitfähigkeit in MOFs hervorrufen, sind der „Through-Bond“- und der „Through-Space“-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.3). Beim „Through-Space“-Mechanismus wird davon ausgegangen, dass die Ladungsträger durch den freien Raum übertragen werden, beim „Through-Bond“-Mechanismus durch die Bindungen zwischen den Atomen. Für die bisher bekannten Strukturen mit dem BPZ-Liganden kommt nur der „Through-Bond“-Mechanismus in Frage, da das delokalisierte π -Elektronensystem dieses Liganden sehr klein ist und daher die Wahrscheinlichkeit eines Orbitalüberlapps der π -Orbitale sehr gering ist. Viele andere eisenhaltige MOFs mit kleinen Liganden bestätigen diese Annahme, wie z. B. MOF-74, [Fe(DSBDC)] oder MET-3.^[99,210,288] Ein weiteres Detail vereint die aufgezählten MOFs und deutet ebenso an, weshalb die elektrische Leitfähigkeit in Fe-CFA-6 so gering, bzw. nicht messbar ist. Alle drei Verbindungen bestehen aus Eisen(II)-Zentren verknüpft durch organische Liganden. Das bedeutet, dass elektronenreiche Metallzentren als Grundvoraussetzung betrachtet werden müssen, um elektrische Leitfähigkeit in MOFs über den „Through-Bond“-Mechanismus zu erzeugen.

Ein Erklärungsansatz dafür ist im Hopping-Mechanismus bei Halbleitern begründet. Eisen tritt vorwiegend in drei verschiedenen Oxidationsstufen (0, +2, +3) auf. In Fe-CFA-6 liegen alle Eisenzentren als Fe^{III} vor. Um ein Elektron zu bewegen, ohne eine

strukturelle Änderung des Netzwerks durch Oxidation des Liganden hervorzurufen, müsste formal ein Fe^{III} -Zentrum ein Elektron abgeben und ein Fe^{IV} -Zentrum entstehen, welches sehr instabil wäre. Das freie Elektron könnte nun entlang der Eisenketten wandern und das Eisenzentrum am jeweiligen Aufenthaltsort zum Fe^{II} -Zentrum reduzieren. Durch Rekombination des freien Elektrons mit dem Loch, erlischt die Ladungsträgermobilität. Da Eisen^{IV} jedoch als starkes Oxidationsmittel wirkt und die organischen Liganden in seiner Nähe oxidieren würde, ist dieser Mechanismus eher unwahrscheinlich.

In gemischt-valenten Systemen stellt sich die Situation anders dar. Die vorhandenen, elektronenreichen Fe^{II} -Zentren Elektronen zur Verfügung stellen (Donor) und die Fe^{III} -Zentren können als Akzeptor fungieren und zu Fe^{II} reduziert werden. Daher sollte die Ladungsträgermobilität, die eine Grundvoraussetzung für elektrische Leitfähigkeit darstellt, deutlich höher sein, als für reine Fe^{III} -Systeme. Infolgedessen wurde versucht Fe^{II} -CFA-6 konventionell über solvothermale Synthesen herzustellen und anschließend kontrolliert zu oxidieren. Dabei wurden die Versuchsbedingungen für die Synthese von $[\text{Fe}(\text{BDP})]$ übernommen und leicht abgeändert.^[38] Das Produkt sollte anschließend schonend zum gemischtvalenten Fe-CFA-6 oxidiert werden. Eine ähnliche Struktur ist ebenfalls für MIL-53 bekannt.^[289] Dafür wurden Ansätze mit kommerziell erwerblichen Eisen(II)-Salzen, aber auch mit eigens synthetisierten Precursorkomplexen wie Eisen(II)triflat oder $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OAc})_6]$ getestet. Bei den Experimenten konnten zwei neue Koordinationspolymere erzeugt werden. Die Verbindungen mit den Zusammensetzungen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPZ})(\text{OOCH})_2]$ und $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{BPZ})_2(\text{OOCCH}_3)_4]$ wurden CFA-10-as und CFA-11-as genannt. Die Charakterisierung beider Verbindungen wird in den folgenden Abschnitten behandelt.

5.3.1 Synthese von CFA-10-as über den stabilen gemischtvalenten Komplex



Die Synthese von Fe^{II} -CFA-6 wurde durch einige solvothermale Reaktionsansätze mit verschiedenen zweiwertigen Eisensalzen versucht. Eine Auswahl von unterschiedlichen Reaktionsansätzen ist in **Tabelle A 4** im Anhang zusammengefasst. Da aber entweder Fe-CFA-6, das neue 2D-Polymer $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPZ})\text{Cl}_2]$ (vgl. Anhang) oder nicht genauer charakterisierte Phasen entstanden, musste die Synthesestrategie erneut überdacht werden. Deshalb wurden weitere Precursorkomplexe und neue Synthesebedingungen getes-

tet um Fe^{II} -CFA-6 zu synthetisieren. Dabei erwies sich der gemischt-valente Komplex $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$ als gut geeigneter Precursor. Die Synthese des Precursor-Komplexes erfolgte nach der Vorschrift von Feng *et al.* mit einer kleinen Modifikation.^[246] Statt dem hydrolyse-empfindlichen Eisen(II)-nitrat wurde die stabile Eisen(II)-Verbindung Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat verwendet, um den Precursorkomplex zu synthetisieren. Das Produkt fiel dennoch nach der Trocknung als hellbraunes Pulver an.

Durch Umsetzung des Precursor-Komplexes mit dem H_2BPZ -Liganden unter Zugabe von Ameisensäure als Modulator konnte nach drei Tagen bei 130 °C eine kristalline Substanz gewonnen werden. Modulatoren sind monofunktionale Liganden, die mit dem bifunktionalen, gewünschten Liganden um die Koordinationsstellen der Metallzentren konkurrieren.^[290] Durch diese Konkurrenz stellt sich ein Gleichgewicht für den Ligandenaustausch ein. Somit kann unter den entsprechenden Bedingungen das Entstehen eines amorphen Niederschlags verhindert werden und im besten Fall sogar große Kristalle der gewünschten Verbindung synthetisiert werden. Der Grund dafür ist, dass durch langsamen Ligandenaustausch auch langsames Kristallwachstum gewährleistet werden kann.

Als Modulatormolekül wird oft der monofunktionale Ligand, in diesem Fall also 1*H*-Pyrazol, eingesetzt. Es kann aber auch jeder andere Ligand verwendet werden. Im Fall von CFA-10-as (as = *as synthesized*) wurde Ameisensäure als Modulator eingesetzt, da Ameisensäurereste bei thermischer oder chemischer Zersetzung reduzierende Eigenschaften aufweisen.^[280] Dieser Effekt sollte ausgenutzt werden um einerseits den gemischt-valenten Precursor-Komplex teilweise zu reduzieren, andererseits die Oxidation der bereits reduzierten Eisenzentren zu verhindern.

Als Reaktionsprodukt dieser Synthesen konnten farblose Kristalle extrahiert werden. Die Kristalle lagen als block- und rautenförmige Prismen vor (**Abbildung 5.34**). Die Farbe der Kristalle spricht für die geglückte Synthese einer zweiwertigen Eisenverbindung.

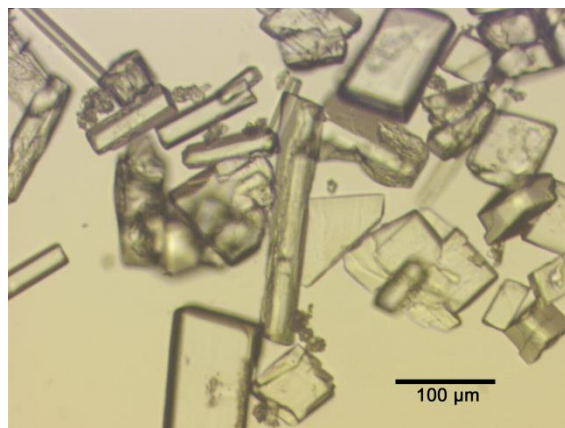


Abbildung 5.34: *Mikroskopie-Aufnahme von CFA-10-as. Deutlich zu erkennen sind die beiden unterschiedlichen Morphologien der Kristalle. Abbildung aus ^[291].*

Um mehr Informationen über die Verbindungen zu erhalten, wurden die Kristalle abfiltriert und mit etwas Lösungsmittel nachgewaschen. Anschließend wurden die Kristalle mit wenig Isopropanol nachgewaschen und an Luft getrocknet. Der schwach gelbe, kristalline Feststoff wurde zuerst mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Da bei MOF-Synthesen oft auch farblose Metallsalze als Nebenprodukt ausfallen, sollte anhand des Startreflexes des Diffraktogramms die Größe der Elementarzelle der Verbindung abgeschätzt werden. Das indizierte Pulverdiffraktogramm von CFA-10-as ist in **Abbildung 5.35** dargestellt. Der frühe Startreflex bei einem Wert von 2θ von 9.0° lieferte erste Anzeichen dafür, dass die Elementarzelldimensionen, die eines Metallsalzes deutlich überschreiten. Um dies zu Überprüfen wurde das Pulverdiffraktogramm mit der Software WinPLOT^[264] und den integrierten Programmcodes DICVOL04^[263] und TREOR^[292] ausgewertet. Dafür wurde zuerst eine Basislinienkorrektur durchgeführt und anschließend die Reflexlagen und -intensitäten bestimmt. Mit beiden Programmcodes wurden im Anschluss die Gitterparameter aus dem Pulverdiffraktogramm errechnet. Dabei konnte eine monokline Zelle mit relativ großer Ausdehnung in alle Raumrichtungen ermittelt werden. Die Parameter der Elementarzelle sind in **Tabelle 5.3** aufgeführt. Beide Programme liefern ähnliche Werte für alle Zellparameter unter Berücksichtigung der 20 intensivsten Reflexe.

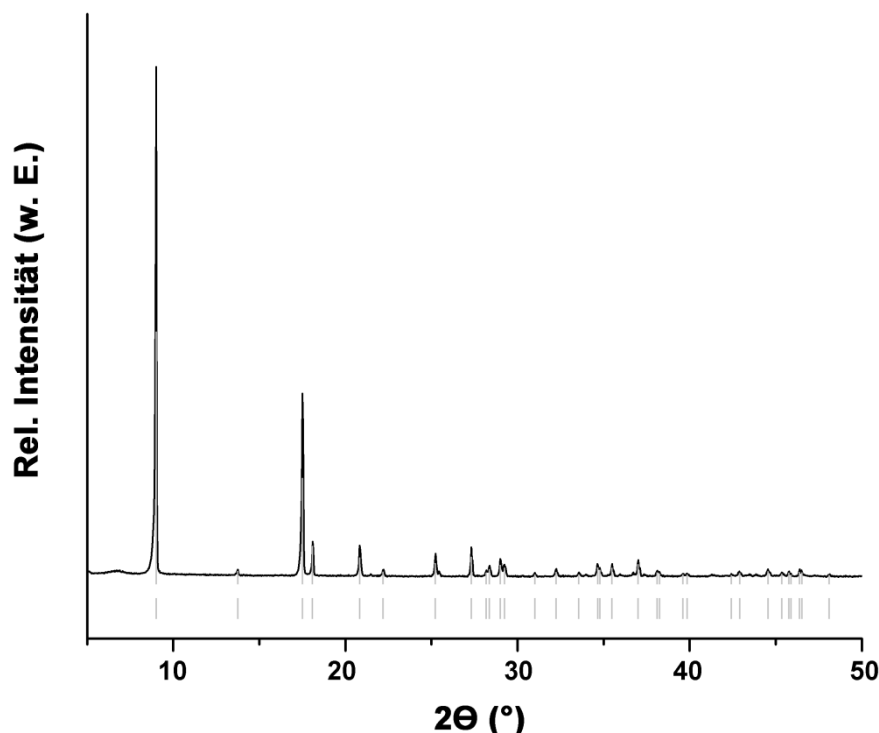


Abbildung 5.35: Röntgenpulverdiffraktogramm von CFA-10-as. In grau sind die Reflexlagen markiert, die für die Indizierung in Betracht gezogen wurden.

Tabelle 5.3: Elementarzellparameter von CFA-10-as ermittelt mit den Programmen DICVOL04^[263] und TREOR^[292].

Programm	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Zellvolumen (Å ³)
DICVOL04	10.1810	8.5008	6.5342	106.261	542.89
TREOR	10.1956	8.5139	6.5449	106.352	545.15

Da das Elementarzellvolumen von CFA-10-as knapp 600 Å³ beträgt, was ein sehr hoher Wert für Metallkomplexe mit kleinen Gegenionen wäre, wurde untersucht ob der H₂BPZ Ligand in der Verbindung enthalten war. Hierfür wurde ein Teil der Probe mittels IR-Spektroskopie analysiert und mit dem Referenzspektrum des Linkermoleküls verglichen. Anhand der IR-Spektren von CFA-10-as und H₂BPZ in **Abbildung 5.36** ist eindeutig zu erkennen, dass der Ligand in der Verbindung enthalten ist, da viele Banden der beiden Spektren übereinstimmen. Anhand der Banden im Bereich von 3150 cm⁻¹

konnte zusätzlich festgestellt werden, dass mindestens ein Teil der Linkermoleküle in CFA-10 protoniert vorliegen muss, da Banden in diesem Bereich des Spektrums N-H-Schwingungen zuzuordnen sind. Die Basizität der Acetat- und Formiatreste² (Acetat: $pK_B = 9.24$, Formiat: $pK_B = 10.25$)^[293], die in der Reaktionslösung vorliegen, könnte, wie im Fall von Mn-CFA-6 ausreichen, um den Linker zu deprotonieren, falls dabei stabile Metallpyrazolate entstehen. Da die Synthese des Materials aber mit einem Überschuss an Ameisensäure durchgeführt wurde ($pK_S: 3.75$)^[293], ist der Protonierungsgrad des Liganden im MOF vermutlich sehr hoch.

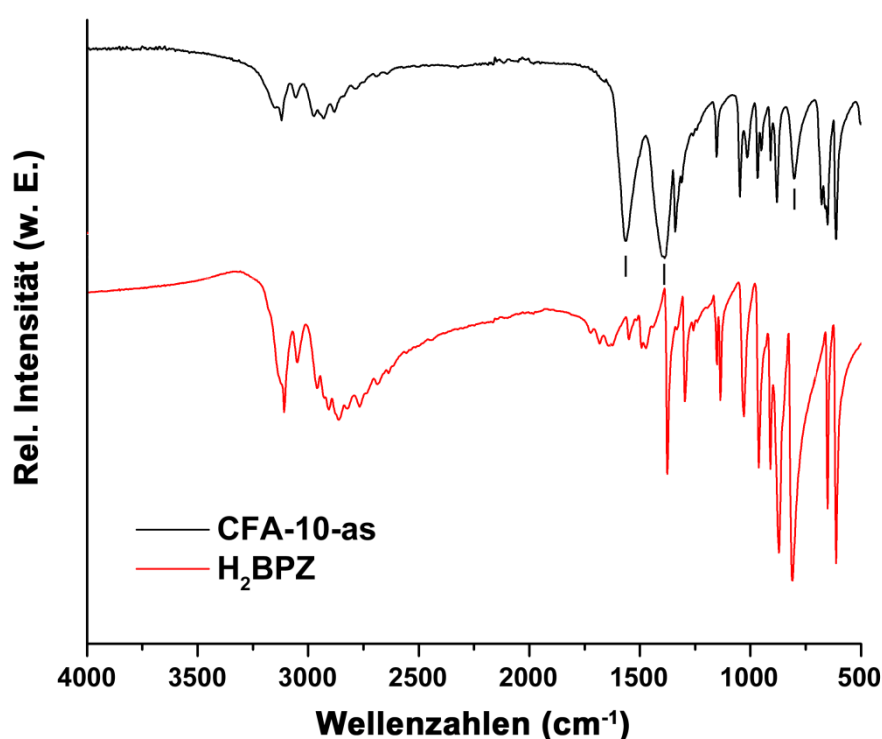


Abbildung 5.36: Infrarotspektren von CFA-10-as und H₂BPZ. Die breiten Banden bei 1630, 1365 und 775 cm⁻¹ (schwarze Linien) weisen auf Formiatreste in CFA-10-as hin.

Um die Struktur der Verbindung aufzuklären wurden geeignete Einkristalle direkt aus dem Reaktionsgemisch gepickt und mit dem Einkristalldiffraktometer vermessen. Anhand der gewonnenen Diffraktionsdaten konnte die Struktur von CFA-10-as komplett

² Acetatreste resultieren aus der Verwendung des Komplexes $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$. Da Ameisensäure eine stärkere Säure als Essigsäure ist, werden Protonen der Ameisensäure auf die Acetatreste übertragen.

aufgeklärt werden (vgl. **Abbildung 5.37**). Die experimentellen Daten, sowie die Zellparameter sind in der **Tabelle A 9** im Anhang gezeigt. CFA-10-as kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Elementarzelle weist die Parameter $a = 10.1774(3) \text{ \AA}$, $b = 8.5091(3) \text{ \AA}$, $c = 6.5474(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.245^\circ$ und das Elementarzellvolumen von $544.37(3) \text{ \AA}^3$. Die Zellparameter aus der Einkristallstrukturlösung sind praktisch identisch zu den Zellparametern die aus dem Pulverdiffraktogramm indiziert wurden. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Eisen(II)-Zentrum, zwei Sauerstoffatomen, zwei Stickstoffatomen, vier Kohlenstoffatomen und vier Wasserstoffatomen. Diese Atome bilden ein Formiatanion und einen Pyrazolring die am Eisenzentrum koordiniert vorliegen. Oktaedrisch koordinierte Eisenzentren bilden die (200)-Ebene von CFA-10-as. Die Oktaeder werden durch die protonierten 4,4'-Bipyrazol-Liganden in a -Richtung verknüpft (siehe **Abbildung 5.37**). Das Eisenzentrum sitzt dabei auf Punktlagen des Werts $\bar{1}$ (Wyckoff-Position 2b) und ist äquatorial von vier Sauerstoffatomen der vier Formiatreste koordiniert. Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen werden von den Stickstoffatomen des protonierten Liganden koordiniert. Die benachbarten H_2BPZ -Moleküle sind dabei um den Winkel von 83.32° zueinander verdreht. Die Bindungslängen der Fe-O-Bindungen und der Fe-N-Bindungen stimmen gut mit typischen Literaturdaten für Eisenformiat- und Eisenpyrazolatkomplexe überein.^[294-297] Die Protonen an den Stickstoffatomen des 4,4'-Bipyrazol-Liganden zeigen auf eines der Sauerstoff-Atome der Formiatliganden. Der Abstand zwischen dem zugehörigen Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom beträgt 2.73 \AA . Das bedeutet dass eine relativ starke Wechselwirkung zwischen diesen Protonen und den Sauerstoffatomen des Formiatrests besteht (vgl. O-H-O Abstand in Wasser: 2.75 \AA). Da symmetriebedingt jedes Formiat-Anion mit einem Proton des Linkers wechselwirkt, könnte dies darauf hindeuten, dass eine thermische Zersetzung des Materials unter Freisetzung von Ameisensäure ablaufen könnte.

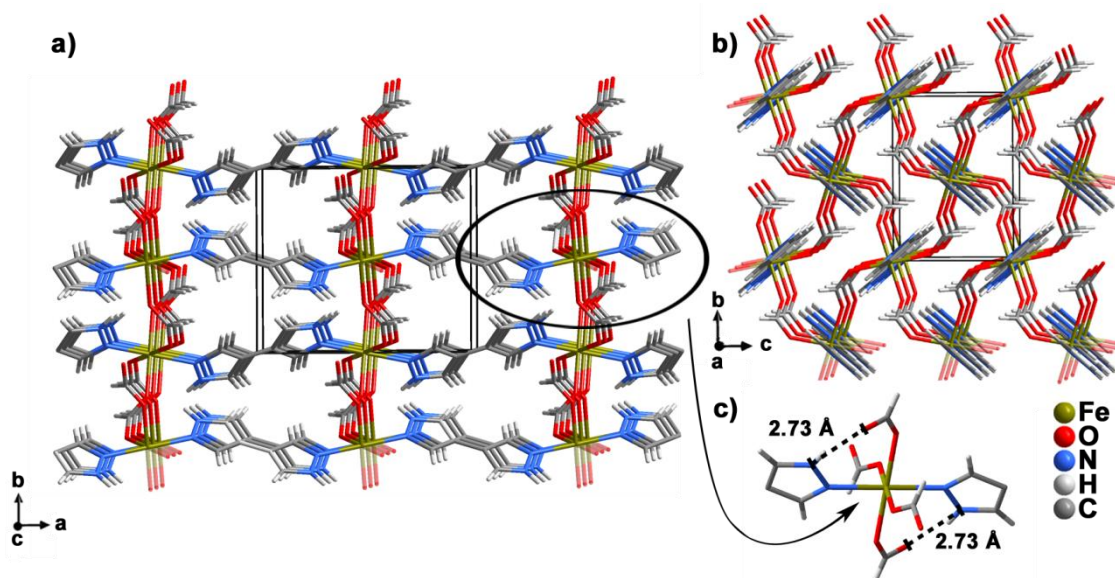


Abbildung 5.37: Darstellung der Struktur von CFA-10-as. a) Die protonierten Bipyrazol-Liganden verknüpfen die Eisenketten in a-Richtung. b) In b- und c-Richtung werden die Eisenatome von Formiatanionen zu Ketten verbunden. c) Die kurze Distanz zwischen dem protonierten Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom deutet auf eine relativ starke Wechselwirkung hin. Abbildung aus ^[291].

5.3.2 Erzeugung der porösen Gerüstverbindung CFA-10 durch thermische Aktivierung von CFA-10-as

In diesem Kapitel wird die Analyse der Hochtemperaturphase CFA-10 behandelt, die durch thermische Behandlung von CFA-10-as entsteht. Zu Beginn wurde eine thermogravimetrische Analyse des Precursor-Materials CFA-10-as durchgeführt, um zu prüfen, ob, und bei welcher Temperatur, die Formiatreste thermisch zersetzbar sind. Hierfür wurde eine abgewogene Menge der Probe in einen Aluminiumoxidthiegel überführt und in der Thermowaage eine Stunde mit Inertgas gespült. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf 800 °C erhitzt. Während der Messung wird der Massenverlust der Probe verfolgt und anschließend ausgewertet. Der Verlauf der TGA-Kurve ist in **Abbildung 5.38** gezeigt. Da in der TGA-Kurve eine definierte Stufe für den Massenverlust im Temperaturbereich von 200 bis 325 °C auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass in eben diesem Temperaturbereich ein definierter Phasenübergang stattfindet. Der ermittelte Massenverlust von 32.4 % könnte der Zersetzung von im Gerüst eingebauten Formiat-Liganden zugeordnet werden.

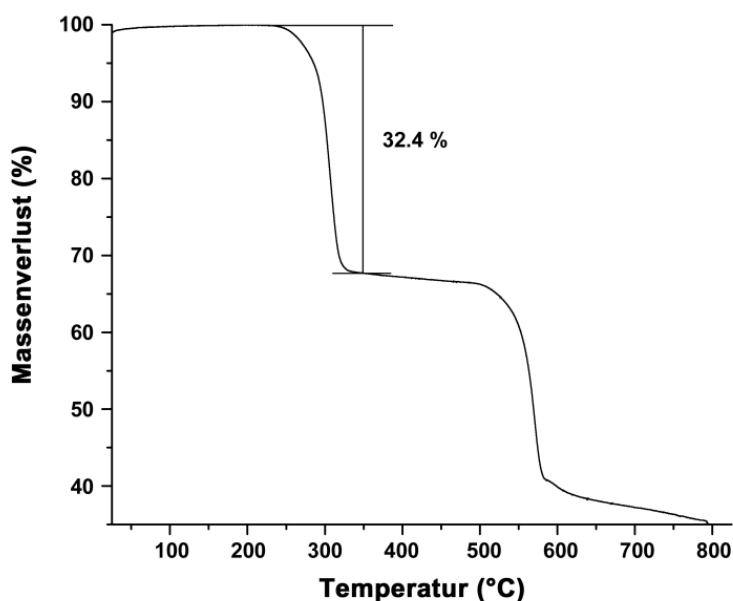


Abbildung 5.38: Thermogravimetrische Analyse von CFA-10-as unter Stickstoffatmosphäre (100 ml min^{-1}). Im Bereich zwischen 250 °C und 325 °C ist ein klar definierter Massenverlust von 32.4 % zu erkennen. Abbildung aus ^[291].

Durch Betrachtung des Strukturausschnitts in **Abbildung 5.37c** wird deutlich, dass Ameisensäure erst *in situ* aus dem Formiat-Anion und dem Proton des 4,4'-Bipyrazol-Molekül entstehen könnte. Der theoretisch berechnete Wert für den prozentualen Massenverlust, der im Falle der kompletten Zersetzung aller Formiat-Anionen in CFA-10-as auftreten würde, beträgt 32.78 %. Oberhalb von 500 °C zeigen sich erste Anzeichen, dass sich das Material unter thermischer Belastung irreversibel zersetzt. Aufgrund dessen wurde eine temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie-Messung durchgeführt. Dafür wurde eine trockene, kristalline Probe von CFA-10-as gemörsert und in eine Probenkammer eingebaut, in der die Probe während der Messung mit unterschiedlichen Gasen gespült werden kann. Um die Reaktionsbedingungen der thermogravimetrischen Analyse nachzuahmen wurde die Probenkammer mit Stickstoff gespült (100 ml min^{-1}) und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Probentemperatur wurde anschließend in Schritten von 50 °C bis zu einer Temperatur von 600 °C erhöht. Die einzelnen Pulverdiffraktogramme sind in **Abbildung 5.39** dargestellt. Die hochkristalline Ausgangssubstanz ist bis 200 °C stabil, ehe, analog zum Befund aus der TGA, oberhalb von 250 °C ein Phasenübergang beginnt. Bei genauerer Analyse sind bei

250 °C zwei kristalline Phasen im Pulverdiffraktogramm zu erkennen. Die Phasentransformation ist oberhalb von 300 °C abgeschlossen, da alle Reflexe der Tieftemperaturphasen verschwunden sind und der Massenverlust, der aus der thermogravimetrischen Analyse ermittelt wurde, auf ein Plateau oberhalb dieser Temperatur hinweist. Folglich findet eine Transformation der kristallinen Ausgangssubstanz CFA-10-as zu einer neuen, kristallinen Phase statt. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass diese Substanz trotz dieser intramolekularen Festkörperreaktion scheinbar zu einer definierten, kristallinen Substanz reagiert.

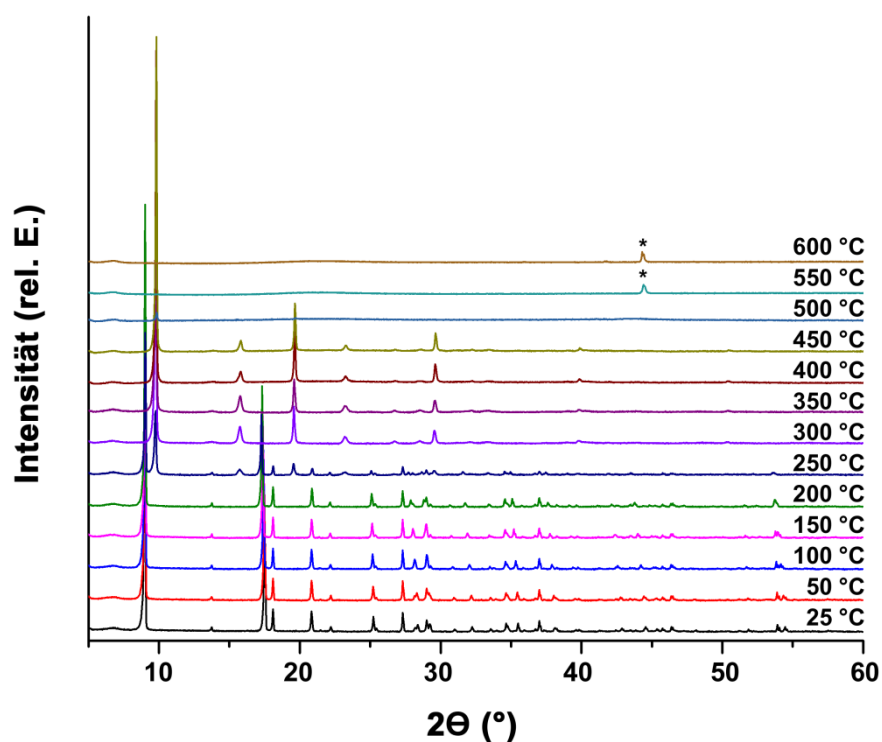


Abbildung 5.39: Röntgenpulverdiffraktogramme von CFA-10-as zwischen Raumtemperatur und 600 °C. Oberhalb von 550 °C entstehen Eisen (ICDD-Nr. 98-018-0970, Hauptreflex: *) und FeO (ICDD-Nr. 98-010-3580). Abbildung aus ^[291].

Aufgrund der Änderung des Pulverdiffraktogramms bei 300 °C wurde eine genauere thermogravimetrische Analyse der Verbindung durchgeführt. Hierfür wurde die Probe in einem Analysegerät mit TG-MS-Kopplung untersucht. Dabei wurde die Probe erneut unter Stickstoff auf 350 °C erhitzt und neben dem Massenverlust auch die genaue Zusammensetzung des Abgasstroms untersucht. Aufgrund der Annahme, dass die Formiat-

Anionen zu Ameisensäure-Molekülen reagieren müssten, wurden die Massenzahlen 45 und 46 analysiert. Zusätzlich wurde in Betracht gezogen, dass sich Ameisensäure oberhalb von 250 °C thermisch zersetzt.^[298] Die Reaktionsgleichungen und die möglichen Zersetzungsprodukte sind sehen wie folgt aus:



Dementsprechend wurde der Abgasstrom auch auf die Massensignale 29 und 18 für Kohlenstoffmonoxid und Wasser, und auf die Signale 44 und 2 für Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff untersucht. Eigentlich müsste CO die Massenzahl 28 liefern, da die Messung jedoch im Stickstoffstrom durchgeführt wurde, wurde die Massenzahl 29 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$) gewählt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in **Abbildung 5.40** gezeigt. Die deutlich ausgeprägte Stufe des Massenverlusts wird, wie vermutet, durch die Freisetzung von Ameisensäure und deren Zersetzungsprodukte hervorgerufen. Aufgrund dessen ergaben sich die Fragestellungen, ob das erzeugte Reaktionsprodukt die Zusammensetzung [Fe(BPZ)] aufweist und ob eine poröse Verbindung durch die thermische Umwandlung des Materials entsteht.

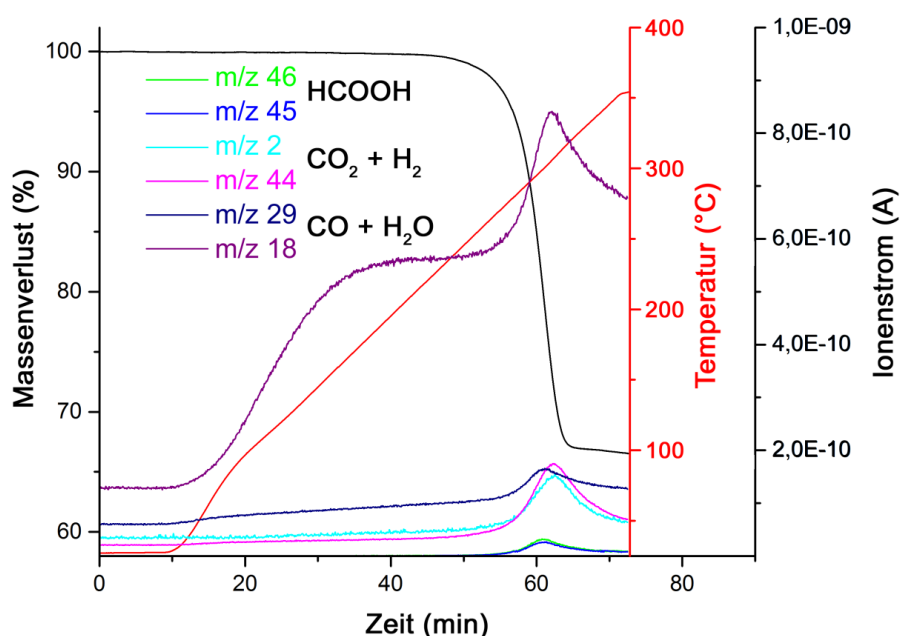


Abbildung 5.40: Thermogravimetrische Analyse von CFA-10-as im Bereich von Raumtemperatur bis 350 °C. Die definierte Stufe des Massenverlusts passt zur Entwicklung von Ameisensäure und deren Zersetzungsprodukte CO_2 , H_2 , CO und H_2O . Abbildung aus ^[291].

In einem ersten qualitativen Handversuch zum Nachweis der Porosität wurden die Kristalle des aktivierten Materials unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Die Kristalle von CFA-10 liegen als schwarz glänzender Feststoff vor. Nach Zugabe von Isopropanol konnte eine Bläschenbildung an der Grenzschicht zwischen den Kristallen und dem Lösungsmittel beobachtet werden. Diese Beobachtung legt nahe, dass durch die thermische Aktivierung im Stickstoffstrom eine poröse Substanz erzeugt werden konnte. Daher wurden weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur von CFA-10 durchgeführt.

5.3.2.1 Bestimmung der Einkristallstruktur von CFA-10

Einige Kristalle wurden nach der thermischen Aktivierung in der Thermowaage unter dem Mikroskop betrachtet, gepickt und anschließend mit dem Einkristalldiffraktometer untersucht. Keiner der untersuchten Kristalle war kristallin genug um die Elementarzelle oder die Kristallstruktur von CFA-10 zu bestimmen. Daher wurde zunächst versucht ein Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung aufzunehmen. Mittels Pulverdiffraktometrie wurde deutlich, dass die Hochtemperaturphase CFA-10 an Luft altert. Im Vergleich zur Messung unter inerten Bedingungen (300 °C, N₂-Atmosphäre) sind daher außer dem Startreflex bei $9.5^\circ 2\theta$ keine weiteren Reflexe mehr erkennbar. Nach einiger Zeit verschwindet sogar dieser intensive Reflex durch die Reaktion des Materials mit Luft. Aufgrund dessen kann auch erklärt werden, weshalb keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gefunden werden konnten. Zusätzlich ist die Reaktivität des Materials ein Indikator dafür, dass in CFA-10 Fe^{II}-Zentren vorliegen, da Fe^{III}-Zentren, wie im Fall von Fe-CFA-6, stabil gegen Oxidation mit Luftsauerstoff sind. Da bereits einige Verbindungen von zweiwertigen Metallzentren mit dem BPZ-Linker bekannt sind, wurden die Pulverdiffraktogramme anhand der bekannten Einkristallstrukturen simuliert und mit dem bei 300 °C gemessenen Diffraktogramm von CFA-10 verglichen (vgl. **Abbildung 5.41**).^[108] Anhand dieses Vergleichs konnte gezeigt werden, dass CFA-10 strukturell mit den Verbindungen Zn(BPZ) und Co(BPZ) verwandt ist. Die beiden Diffraktogramme sind gesondert mit dem Diffraktogramm von CFA-10 in **Abbildung A 12** im Anhang dargestellt. Zusätzlich konnte das Diffraktogramm von CFA-10 mit Hilfe der Software WinPlotR und den darin eingebetteten Indizierungsprogramm DICVOL04^[263] und TREOR^[292] indiziert werden. Die ermittelten Werte für die Größe der Elementarzelle von CFA-10 sind in **Tabelle 5.4** angegeben und mit den Werten für [Zn(BPZ)] und [Co(BPZ)] verglichen. Aufgrund der unterschiedlichen Zellparameter

von [Zn(BPZ)] und CFA-10 sind beide Verbindungen nicht isomorph sondern isostrukturell zu einander.

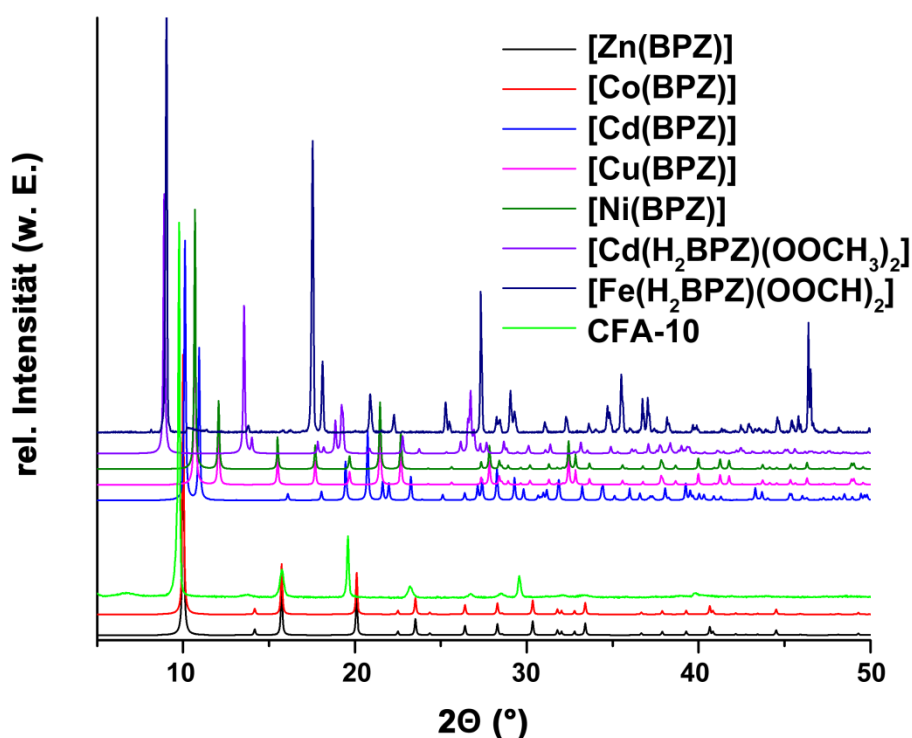


Abbildung 5.41: Röntgenpulverdiffraktogramme von ausgewählten Verbindungen mit dem H_2BPZ Liganden und zweiwertigen Metallzentren. Abbildung aus ^[291].

Tabelle 5.4: Vergleich unterschiedlicher Zellparameter von [Zn(BPZ)] und CFA-10. In der letzten Spalte sind die Zellparameter von CFA-10, die sich aus der Einkristallstrukturlösung ergaben, dargestellt.

Zellparameter	[Zn(BPZ)] ^[108]	CFA-10 DICVOL04	CFA-10 TREOR	CFA-10 Einkristall- struktur
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal
a (Å)	8.831(2)	9.06(2)	9.06(4)	9.21(2)
b (Å)	8.831(2)	9.06(2)	9.06(4)	9.21(2)
c (Å)	7.301(2)	7.17(1)	7.167(1)	7.24(2)
$\alpha \beta \gamma / ^\circ$	90 90 90	90 90 90	90 90 90	90 90 90
V (Å ³)	569.4(3)	588.87	588.83	613.2(4)

Um die Einkristallstruktur von CFA-10 zu bestimmen, wurde ein geeigneter Kristall der nicht-porösen Ausgangsverbindung in eine Quarzkapillare gepackt, mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Kapillare abgeschmolzen und am Einkristalldiffraktometer untersucht. Zur Strukturbestätigung wurde in diesem Fall nur die Elementarzelle der Ausgangsverbindung bestimmt. Die Kapillare wurde im Ofen bei 300 °C für mehrere Stunden erhitzt um die Strukturtransformation zu ermöglichen. Der Kristall in der Kapillare wurde erneut mit dem Einkristalldiffraktometer untersucht und die Struktur von CFA-10 konnte bestimmt werden. Eine derartige SC-to-SC-Umwandlung war für MOFs bislang unbekannt, insbesondere die Tatsache, dass keine Änderung im Kristallhabitus auftritt, wie anhand der Bilder des Kristalls in **Abbildung 5.42** festzustellen ist. Zudem sind beispielhaft Beugungsbilder beider Messungen gezeigt, die die Streukraft des Kristalls vor und nach der Umwandlung demonstrieren sollen. Die Streukraft des Kristalls nimmt durch die Umwandlung deutlich ab, wie anhand des Anstiegs der Auflösung von 0.80 auf 1.01 Å ersichtlich wird. Zusätzlich sind Anzeichen von sogenannten Pulverringen erkennbar, die darauf hinweisen, dass mehrere kleine mikrokristalline Bereiche in dem gemessenen Kristall vorliegen.

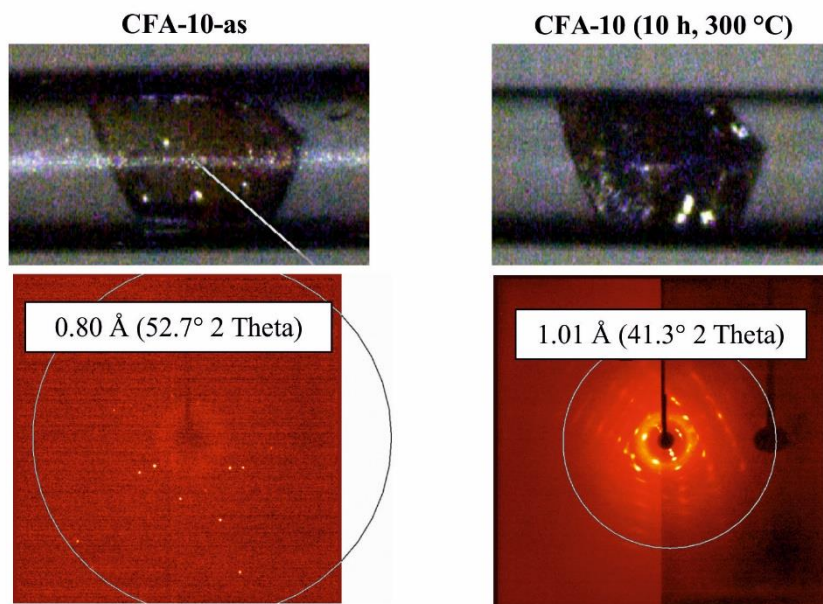


Abbildung 5.42: Einkristall von CFA-10-as und CFA-10 nach thermischer Transformation unter Stickstoffatmosphäre. Die Beugungsbilder darunter zeigen, dass die Kristalle nach der Umwandlung schlechter streuen als davor. Abbildung aus ^[291].

Dennoch konnte die Struktur von CFA-10 aus den Einkristalldaten gelöst werden (vgl. **Abbildung 5.43**). Die Struktur von CFA-10 kristallisiert in der tetragonalen Raumgrup-

pe $P4_2/mmc$ (Nr. 131). Die asymmetrische Einheit besteht aus je einem Eisen-, Stickstoff und Wasserstoffatom und zwei Kohlenstoffatomen. Dabei liegen die Eisen(II)-Zentren auf Positionen mit $\bar{4}m2$ Symmetrie (Wyckoff-Position 2f). Die hohe Symmetrie der Verbindung spiegelt sich auch in der geringen Anzahl an Reflexen im Pulverdiffraktogramm wieder. Das Verknüpfungsmuster von CFA-10 lässt sich wie folgt beschreiben. Tetraedrisch koordinierte Eisen(II)-Zentren liegen als lineare Ketten entlang der kristallographischen c -Achse vor. Die Bipyrazolat-Liganden sind über alle Stickstoffatome an je vier Eisenzentren koordiniert und verbinden die Eisenketten entlang der a - und b -Achsen untereinander. Somit ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk in dem die Bipyrazolat-Liganden tetragonale Kanäle entlang der c -Achse aufspannen. Die Porengröße von CFA-10 kann anhand des van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff berechnet werden, indem der doppelte van-der-Waals-Radius des Kohlenstoffatoms von der Kantenlänge der Elementarzelle subtrahiert wird. Die so berechnete, theoretische Porengröße beträgt *ca.* 5.66 Å, basierend auf den van-der-Waals-Radien der Gerüstatome. Mit dem Programm SQUEEZE/PLATON^[258,259] wurde das freie Porenvolumen anhand des van-der-Waals-Radius von Argon (1.68 Å) bestimmt (295.6 Å³). Dies entspricht in etwa 48.2 % des gesamten Elementarzellvolumens.

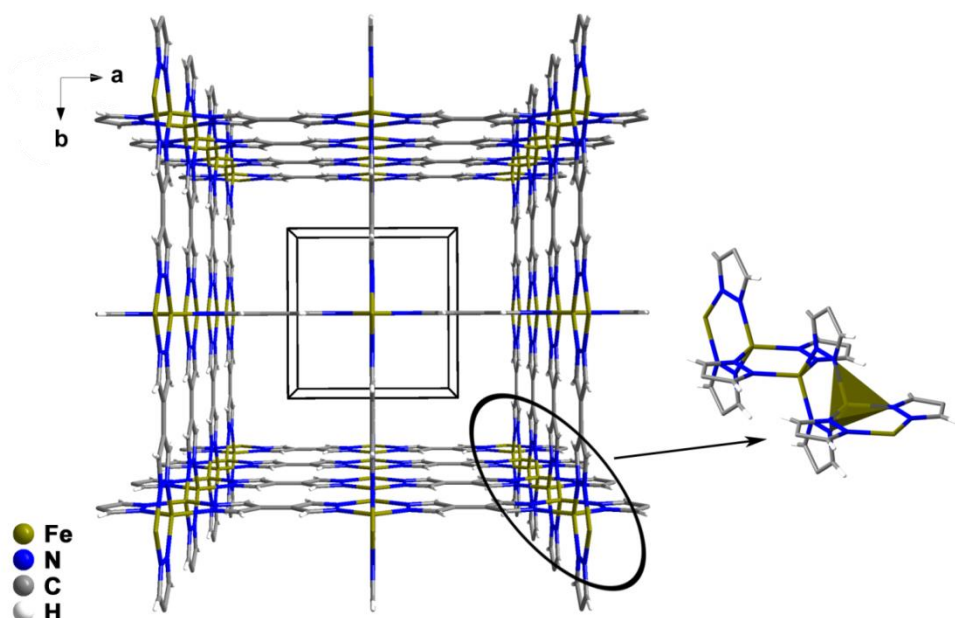


Abbildung 5.43: Kristallstruktur von CFA-10 nach der thermischen Umwandlung des Einkristalls von CFA-10-as in Zentralprojektion.

Durch die strukturelle Transformation von CFA-10-as zu CFA-10 wandelt sich auch das Kristallsystem von monoklin zu tetragonal um. Dennoch liegt keine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $P2_1/c$ und $P4_2/mmc$. Für diese Umwandlung gibt es exakt 73 Möglichkeiten und wiederum 12 Möglichkeiten stellen die Transformationen mit den wenigsten Schritten von $P2_1/c$ zu $P4_2/mmc$ dar. Diese verschiedenen Transformationswege sind in **Tabelle A 10** im Anhang dargestellt.^[299] Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme der beiden Verbindungen **Abbildung 5.44** zeigt dass sich die Reflexe der (100)-Ebene und der (200)-Ebene um $0.5^\circ 2\theta$ und $1.1^\circ 2\theta$ verschieben, wohingegen der Reflex der (110)-Ebene um $-0.2^\circ 2\theta$ verschoben ist. Zudem ist der (011)-Reflex von CFA-10-as zugunsten des (101)-Reflexes von CFA-10 gänzlich verschwunden.

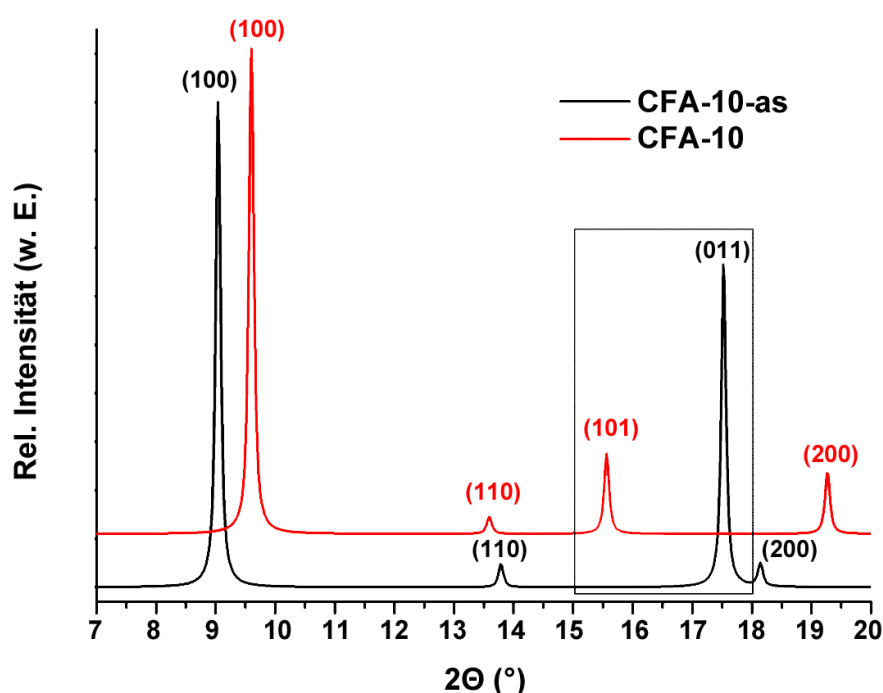


Abbildung 5.44: Änderung des Pulverdiffraktogramms nach der Transformation von CFA-10-as zu CFA-10. Der Kasten hebt die Reflexlagen der verschwundenen (011)-Ebene und der neuen (101)-Ebene hervor.

Diese Änderungen der Reflexlagen hängen direkt mit den Zellparametern der beiden Verbindungen zusammen. Der a -Parameter der Elementarzelle verkürzt sich dabei von 10.18 auf 9.21 \AA . Der b -Parameter verlängert sich von 8.51 auf ebenfalls 9.21 \AA und der

c -Parameter verlängert sich von 6.55 auf 7.24 Å. Zusätzlich ändert sich bei der Transformation vom monoklinen zum tetragonalen Kristallsystem von CFA-10 der β -Winkel von 106.3° zu einem Winkel von 90° . Die Auswirkungen dieser Änderungen auf die Verknüpfung der Struktur sind in **Abbildung 5.45** dargestellt.

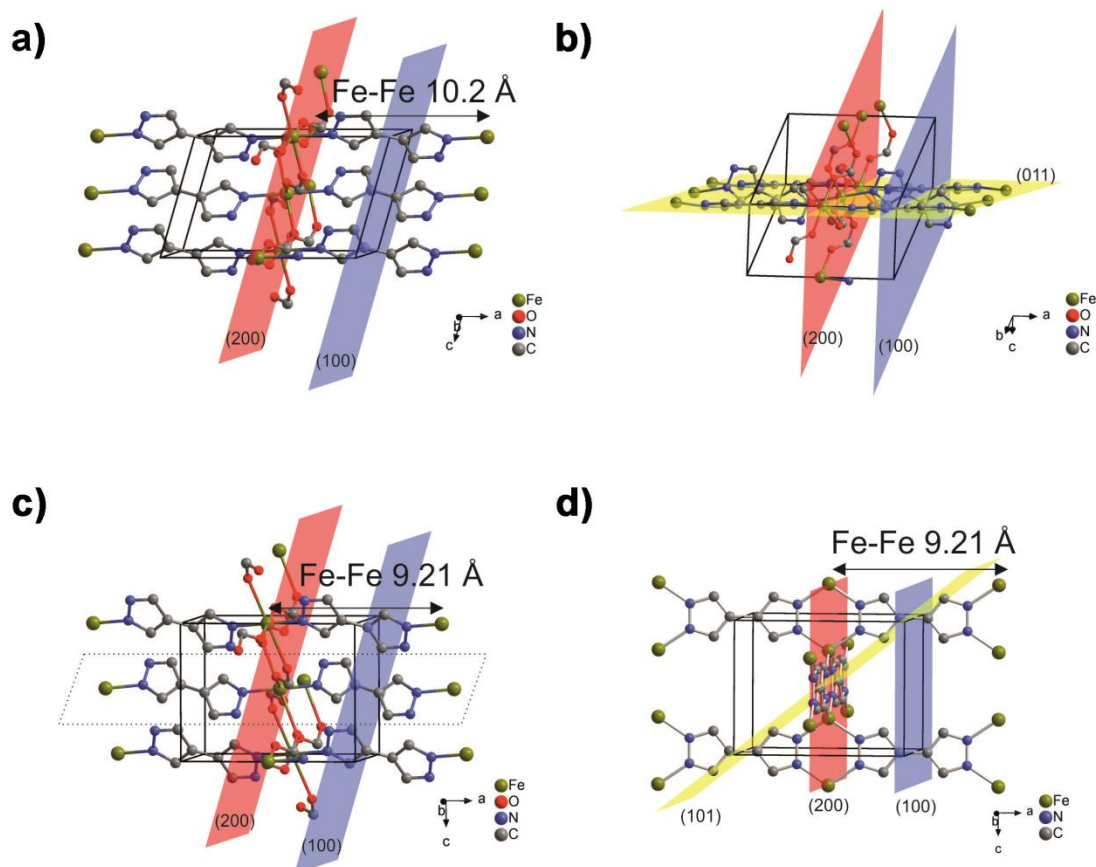


Abbildung 5.45: Schematische Darstellung von ausgewählten Ausschnitten aus der Kristallstruktur von CFA-10-as (a-c) und d) CFA-10 mit den (100), (200), (011) und (101) Ebenen. Ausschnitt c) zeigt das simulierte Modell von CFA-10-as nach der Umwandlung der Elementarzellparameter in das orthorhombische Kristallsystem. Abbildung aus ^[291].

In CFA-10-as repräsentiert der a -Parameter den Fe-H₂BPZ-Fe-Abstand von 10.18 Å (a). Durch die thermische Behandlung kondensieren die Formiatanionen mit den Protonen des Liganden und werden anschließend zersetzt. Dabei ändern sich Form und Größe der Elementarzelle und die Koordination des BPZ-Liganden, der mit den deprotonierten Stickstoffatomen an zwei weitere Eisenzentren koordiniert. Der Abstand zwischen den gebildeten Eisenketten in a - und b -Richtung beträgt genau 9.21 Å. Zusätzlich ver-

schwindet der Reflex der zur (011)-Ebene (b) zugeordnet werden kann und der Reflex der (101)-Ebene (c) erscheint. Dieser Sachverhalt kann mit der strukturellen Änderung, die bei der Umwandlung stattfindet, erklärt werden. Bei der Neuordnung des BPZ-Liganden verdreht sich jede zweite Fe-BPZ-Fe-Kette (c, angedeutet mit Punkten) und die Eisenzentren verlagern sich auf die Positionen die zuvor mit Formiat-Anionen besetzt waren. Das Besondere an der Umwandlung ist, dass das Material während des Prozesses keinen amorphen Zustand durchläuft und folglich ständig kristallin bleibt. Dies konnte eindeutig mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie belegt werden (vgl. **Abbildung A 13** im Anhang).

5.3.2.2 Sorptionsverhalten von CFA-10

Die durch die kristallographischen Methoden ermittelte Struktur von CFA-10 zeigt, dass ein poröses Netzwerk vorliegt. Um das zu überprüfen, wurde eine frische Probe von CFA-10 untersucht. An dieser Probe wurden nacheinander mehrere Sorptionsuntersuchungen mit unterschiedlichen Gasen durchgeführt. Zuerst wurde die Sorptionsisotherme von CFA-10 mit Argon bei 87 K, zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und dem Porendurchmesser, gemessen. Die resultierende Langmuir-Isotherme^[274] oder Isotherme des Typs I ist in **Abbildung 5.46** abgebildet und deutet darauf hin, dass ein mikroporöses Material untersucht wurde.^[275] Das adsorbierte Volumen an Argon bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.25$ beträgt 214 ml g^{-1} . Zusätzlich wurde aus der Sorptionsisotherme das spezifische Mikroporenvolumen bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.20$ ermittelt. Es beträgt 0.250 ml g^{-1} .

Durch Auswertung der Sorptionsisotherme nach dem Modell von Brunauer, Emmet und Teller konnte die spezifische Oberfläche von CFA-10 ermittelt werden. Die spezifischen Oberflächen der zu CFA-10 isostrukturellen Verbindungen [Zn(BPZ)] und [Co(BPZ)] betragen $778 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $926 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die für CFA-10 ermittelte spezifische Oberfläche ist mit $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zwar etwas kleiner, aber in etwa in der gleichen Größenordnung wie die Werte der beiden isostrukturellen Verbindungen.

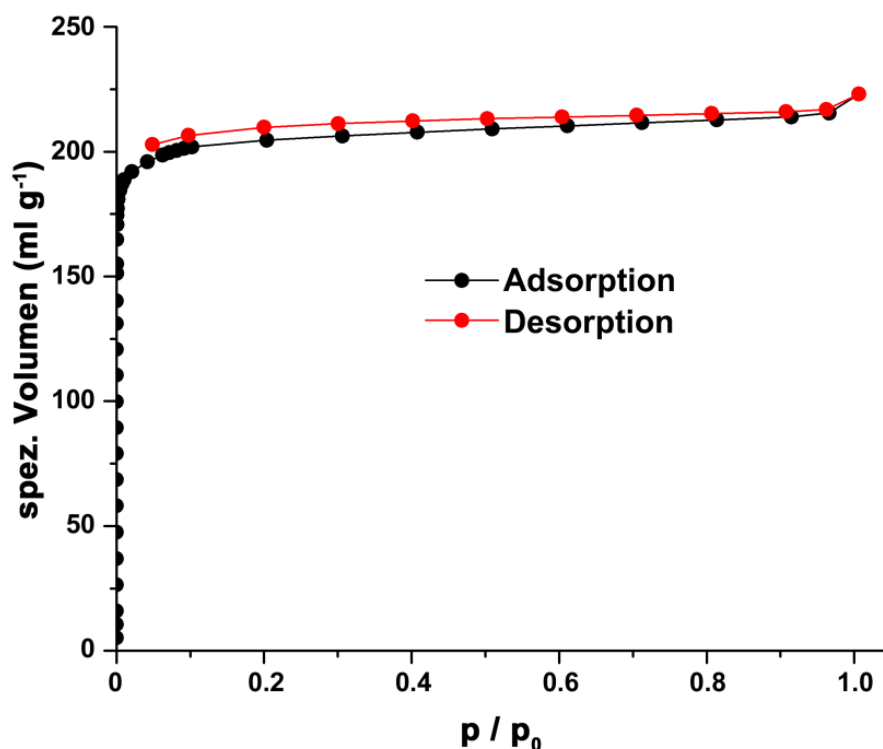


Abbildung 5.46: *Adsorptions- und Desorptions-Isotherme von CFA-10 gemessen mit Argon bei 87 K.*

Neben der spezifischen Oberfläche konnte über eine NLDFT-Monte-Carlo-Computersimulation die Größe der Mikroporen des Netzwerks ermittelt werden. Diese Methode liefert bei Sorptionsmessungen mit Argon bei 87 K für Porengrößen zwischen 3.5 und 400 Å verlässliche Werte.^[300] Der theoretische Wert für den Kanaldurchmesser, der aus den kristallographischen Daten und dem van-der-Waals-Radius des Kohlenstoffatoms berechnet werden konnte, beträgt 5.66 Å und liegt daher innerhalb dieses Bereichs. Deshalb wurde diese Methode zur Bestimmung der Porengröße aus der Sorptions-Isotherme herangezogen. Die Porengrößenverteilung der Mikroporen von CFA-10 ist in **Abbildung 5.47** dargestellt und weist ein einzelnes Maximum bei 5.47 Å auf. Demnach liegt in CFA-10 nur eine Sorte an Mikroporen vor, was ebenfalls durch das Strukturmodell bestätigt wird.

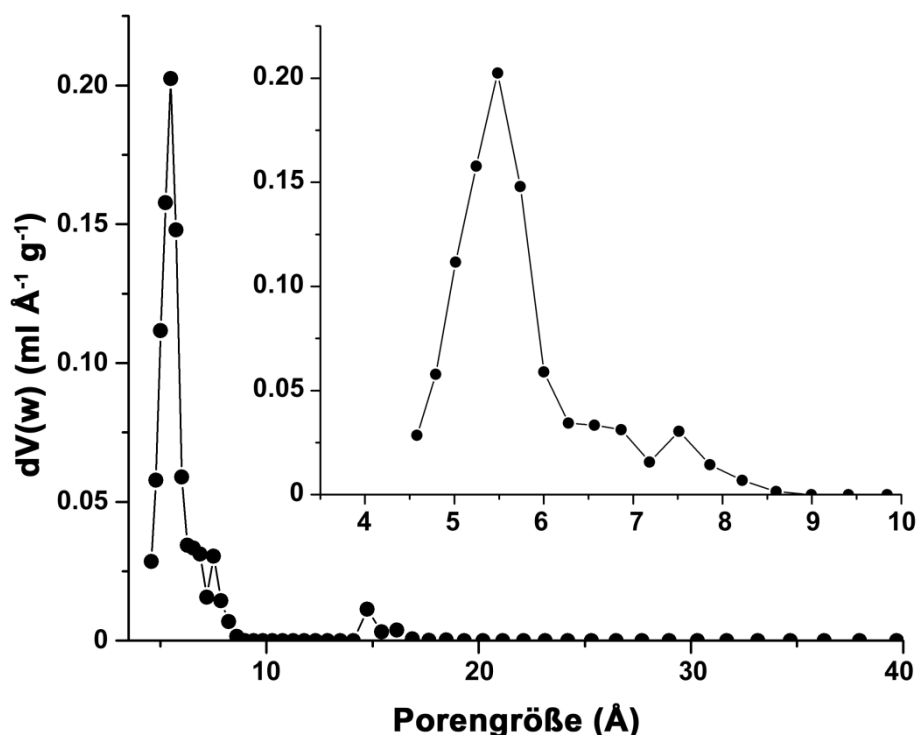


Abbildung 5.47: Porengrößenverteilung von CFA-10 berechnet mit dem NLDFT-Modell anhand der Ar-Sorptionsdaten. Inset: Vergrößerung im Bereich von 3.5 bis 10 Å mit dem Maximum bei 5.47 Å.

Anschließend wurde die gleiche Probe für Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid-Sorptionsmessungen verwendet. Die Isothermen sind in **Abbildung A 14** und **Abbildung A 15** im Anhang gezeigt. Die Sorptions-Isothermen von Wasserstoff wurden bei 97, 102, 107 und 112 K gemessen, die Sorption von Kohlenstoffmonoxid bei 183, 193, 203 und 213 K. Durch die Messung von vier Isothermen bei vier verschiedenen Temperaturen konnte aus den Sorptions-Isothermen, analog zu den Sorptions-Isothermen von Fe-CFA-6, die isostere Adsorptionswärme über die Clausius-Clapeyron-Gleichung ermittelt werden. Der Wert für die Adsorptionswärme lag für Wasserstoff bei *ca.* -6.2 kJ mol^{-1} und für Kohlenstoffmonoxid bei *ca.* -16 kJ mol^{-1} . Wie im Fall von Fe-CFA-6 findet also auch bei CFA-10 mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid ausschließlich Physisorption statt.

Etwas anders stellt sich der Fall für Sauerstoff dar. In **Abbildung 5.48** sind die Sorptions-Isothermen von Sauerstoff, gemessen bei 183, 193, 203 und 213 K, abgebildet.

Auffällig ist die unerwartete Volumenzunahme bei 183 K im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.3$. Da dieser Sprung in der Isotherme merkwürdig erschien, wurde die Probe nach der Messung evakuiert und die Isotherme erneut aufgenommen. Die resultierende Isotherme zeigt den typischen Verlauf einer Langmuir-Isotherme und auch die nachfolgenden Isothermen zeigen den erwarteten Verlauf einer Langmuir-Isotherme. Aus diesen vier Isothermen wurde die isostere Adsorptionswärme berechnet. Da ein einfacher Messfehler nicht ausgeschlossen werden konnte wurde die Messung mit einer frischen Probe wiederholt.

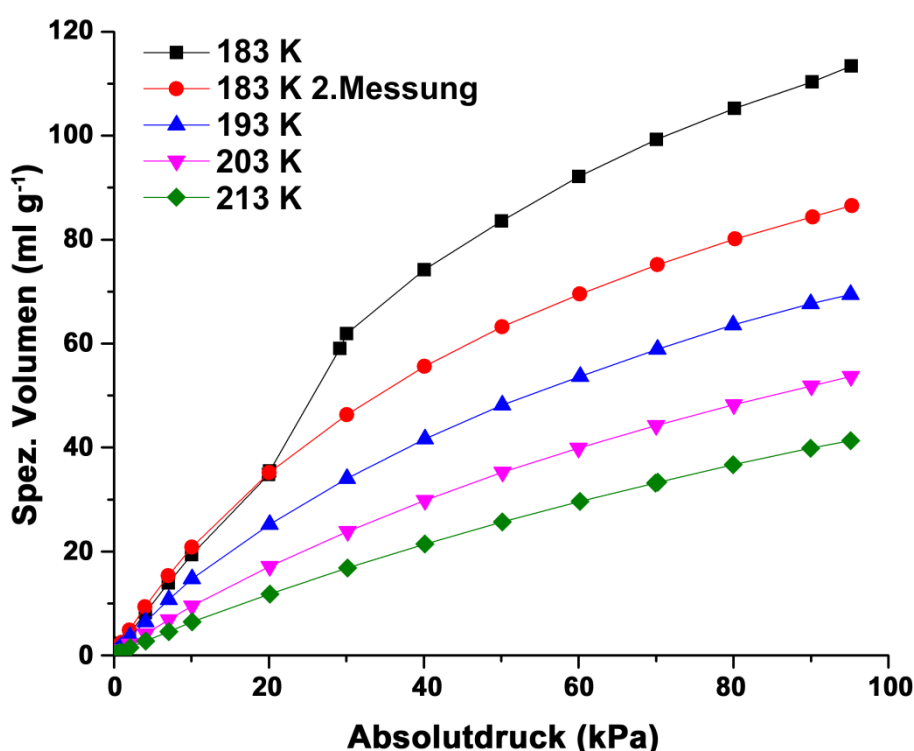


Abbildung 5.48: Sorptions-Isotherme von CFA-10 mit Sauerstoff bei 183, 193, 203 und 213 K. Die Messung bei 183 K wurde wiederholt, da ein sprunghafter Anstieg des adsorbierten Volumens auf eine Reaktion der Verbindung mit Sauerstoff hindeutet. Abbildung aus ^[291].

Die neu gemessenen Isothermen sind in **Abbildung A 16** im Anhang gezeigt. Auch bei diesen Messungen tritt in der ersten Messung ein sprunghafter Anstieg, sogar schon bei niedrigerem Relativdruck ($p/p_0 = 0.1$), auf. Die isostere Adsorptionswärme, die bei der Sorption von Sauerstoff freigesetzt wird beträgt in beiden Fällen *ca.* -15 kJ mol^{-1} . Dieser

Wert zeigt, dass auch bei der Sauerstoff-Sorption, abgesehen vom sprunghaften Anstieg der Isotherme, nur Physisorption auftritt. Der sprunghafte Anstieg des spezifischen Volumens hingegen scheint das Resultat einer irreversiblen Reaktion des aktivierten Materials CFA-10 mit Sauerstoff zu sein. Diese Interpretation deckt sich mit den bisherigen Erkenntnissen, dass das Material offensichtlich luftempfindlich ist, wie anhand der Färbung aber auch anhand des Pulverdiffraktogramms, das einige Stunden nach der Aktivierung des Materials gemessen wurde, unschwer zu erkennen ist. Der Verlust der Kristallinität von CFA-10, das der Luft für längere Zeit ausgesetzt wurde, spricht dafür, dass Sauerstoffmoleküle an die tetraedrisch koordinierten Eisen(II)-Zentren binden können und somit eine Änderung der Struktur bewirken. Bemerkenswert ist, dass die beiden Proben, an denen die Sorption gemessen wurden ebenfalls kurzzeitig der Raumluft ausgesetzt waren, da die Proben an Luft aus der Thermowaage ausgebaut und in den Probenträger überführt wurden. Eine Interpretation für diese Befunde könnte sein, dass die aktivierte Probe zwar mit Sauerstoff reagiert, die Poren des Netzwerks nach der TGA jedoch komplett mit Stickstoff gefüllt waren. Da die Diffusion von Gasmolekülen in Materialien mit derart kleinen Mikroporen, aufgrund des Porendurchmessers relativ langsam abläuft,^[77] und die Kristalle von CFA-10 mit Abmessungen von bis zu $(400 \times 400 \times 100 \text{ } \mu\text{m}^3)$ Kantenlänge sehr groß sind, ist der Austausch von Stickstoff gegen Sauerstoff in den Poren gehemmt. Die langsame Porendiffusion war auch anhand der Messdauer der Argon-Isotherme festzustellen, bei der die Einstellung des Gleichgewichts für die einzelnen Messpunkte relativ viel Zeit in Anspruch nahm. Durch den Verlauf der Sauerstoffisothermen bei 183 K konnte zusätzlich festgestellt werden, dass die Reaktivität von CFA-10 vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Das bedeutet, bei kleinen Partialdrücken ($p/p_0 < 0.1$), also bei niedriger Sauerstoffkonzentration in den Poren findet bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ (183 K) nur Physisorption statt. Durch Erhöhung des Drucks und somit auch der Sauerstoffkonzentration steigt die Sauerstoff-Isotherme plötzlich sprunghaft an, um anschließend wieder den typischen Verlauf einer Langmuir-Isotherme anzunehmen. Durch die beiden Messungen mit unterschiedlichen Proben konnte gezeigt werden, dass diese Reaktion nicht reproduzierbar abläuft, da die beiden sprunghaften Anstiege in der Isotherme bei unterschiedlichem Druck ablaufen. Da zusätzlich das spezifische Volumen aufgetragen ist, müsste ΔV auch unabhängig von der Probenmenge in etwa den gleichen Wert annehmen. Demnach könnte dieser Befund die unkontrollierte Reaktion der Eisen(II)-Zentren mit Sauerstoff nachweisen. Diese Reaktion ist irreversibel, da nach Messung jeder Isotherme ein Evakuierungsprozess stattfindet, bei dem

physisorbierter Sauerstoff entfernt werden würde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoff mit der Probe reagiert. Aufgrund der Geometrie des Probenträgers konnte keine Probe ohne Sauerstoffkontakt gemessen werden.

Da die beiden Proben aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen verwendet wurden und die Verweildauer an Luft zwischen der Aktivierung und der Evakuierung für die Sorptionsmessung nicht bestimmt wurde, können die Daten aus den beiden Messungen nur qualitativ miteinander verglichen werden. Deswegen wurden die Messungen der beiden Proben ausgewertet. Die Differenz des spezifischen Volumens der beiden, bei 183 K gemessenen, Isothermen, am Punkt des sprunghaften Anstiegs, sollte dem Volumen von Sauerstoff entsprechen, der mit der Probe reagiert hat. Zusätzlich wurde die Differenz des spezifischen Volumens für den Wert bei $p/p_0 = 0.95$ bestimmt. Über die Formeln:

$$V = V_m \cdot m \quad (5.7)$$

$$n = \frac{V}{V_{mol}} \quad (5.8)$$

kann die Stoffmenge des gebundenen Sauerstoffs berechnet werden. Die ermittelten Werte aus beiden Messungen sind in **Tabelle 5.5** angegeben. Dabei wird ersichtlich, dass keine unkontrollierte Oxidation mit einhergehender Zersetzung des Netzwerks stattfindet, da sonst die Stoffmenge des adsorbierten Sauerstoffs deutlich höher ausfallen würde. Die Diskrepanz der Werte für die beiden Messungen lässt sich durch die unterschiedliche Probenvorbereitung erklären. Für die erste Messung wurden vor dem Einbau der Probe in die Probenkammer, keine besonderen Vorkehrungen getroffen, weshalb offensichtlich bereits eine Oxidation der Probe an Raumlauft stattfand. Für die zweite Messung wurde nach der Aktivierung der Probe die Kontaktzeit mit Raumluf minimiert, indem die Probe sofort in den Probenträger für die Sorptionsmessung überführt wurde. Die Oxidation der oberflächennahen Eisenzentren konnte somit zwar nicht verhindert werden, die Diffusion des Sauerstoffs in die mit Inertgas gefüllten Poren sollte jedoch so langsam verlaufen, dass der Großteil der Eisenzentren noch im Grundzustand vorliegen müsste. Nach *ca.* 15 Minuten begann die Evakuierung im Messgerät, weswegen die Diffusion des Sauerstoffs ins Poreninnere nicht weit fortgeschritten sein dürfte. Somit konnten nur die äußeren Eisenzentren des Materials mit Sauerstoff reagieren, wohingegen die weiter innen gelegenen Eisenzentren noch nicht in Kontakt mit Sauerstoff waren. Daher konnte während der zweiten Sorptionsmessung viel mehr Sauerstoff mit der Probe reagieren, als während der ersten Messung mit der oxidierten Pro-

be. Beides spricht dafür, dass die Oxidation beginnt, sobald der Druck erreicht ist, bei dem die Sauerstoffkonzentration in den Poren einen gewissen Schwellenwert überschreitet. Die aufgenommen Stoffmenge am Ende des Experiments ist etwas geringer als für den Fall, dass Sauerstoff an die Eisenzentren im Verhältnis von 1:2 gebunden wird.

Tabelle 5.5: Auswertung der chemisorbierten Menge an Sauerstoff in CFA-10 ermittelt aus der Differenz der spez. Volumina der Sauerstoff Sorptionsisothermen bei 183 K.

Messung	m(CFA-10) (mg)	n(CFA-10) (mmol)	ΔV (ml g ⁻¹)	n(O ₂) (mmol)	ΔV ($p/p_0=0.95$) (ml g ⁻¹)	n(O ₂) (mmol)
1	22.0 g	0.117	15.39	0.0151	26.94	0.0264
2	43.70 g	0.233	37.56	0.0732	47.02	0.0916

5.3.2.3 Temperaturabhängige Schwingungsspektroskopie von CFA-10-as

Die Transformation des Netzwerks wurde neben temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie und thermogravimetrischer Analyse auch mit temperaturabhängiger Infrarotspektroskopie analysiert. Dabei sollte untersucht werden, ob durch die thermische Aktivierung eine Änderung der Schwingungsbanden zu beobachten ist. Da die Schwingungsbanden in der Infrarotspektroskopie für bestimmte Funktionalitäten sehr spezifische Werte annehmen, könnte mittels IR-Spektroskopie z.B. der Abbau der N-H-Bande oder auch der C=O-Bande des Formiat-Anions verfolgt werden. Daher wurde temperaturabhängige Infrarotspektroskopie an einer Probe von CFA-10-as unter Stickstoff durchgeführt. Anhand der Sorptionsmessungen wurde deutlich, dass die Eisenzentren in CFA-10 sehr empfindlich für die Oxidation mit reinem Sauerstoff sind. Daher wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht, ob eventuell *in situ* vorliegende Zwischenstufen von CFA-10 mit Eisen-Superoxidspezies oder Eisen-Oxospezies zu beobachten sind. Deshalb wurde temperaturabhängige IR-Spektroskopie an CFA-10-as mit unterschiedlichen Analysegasen im Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ durchgeführt. Die gemessenen Spektren sind in **Abbildung 5.49** gezeigt. Zu Beginn der Messung liegt das Infrarotspektrum von CFA-10-as vor. Die N-H-Bande des protonierten Liganden bei 3150 cm⁻¹ ist deutlich erkennbar. Zusätzlich liegen vier deutlich ausgeprägte Banden

vor, die mit dem Einbau von Formiat-Anionen in das Netzwerk erklärt werden können, da im Infrarotspektrum von Natriumformiat ebenfalls Banden bei diesen Wellenzahlen auftreten. Diese Banden liegen bei 2850, 1630, 1365 und 770 cm^{-1} .^[301]

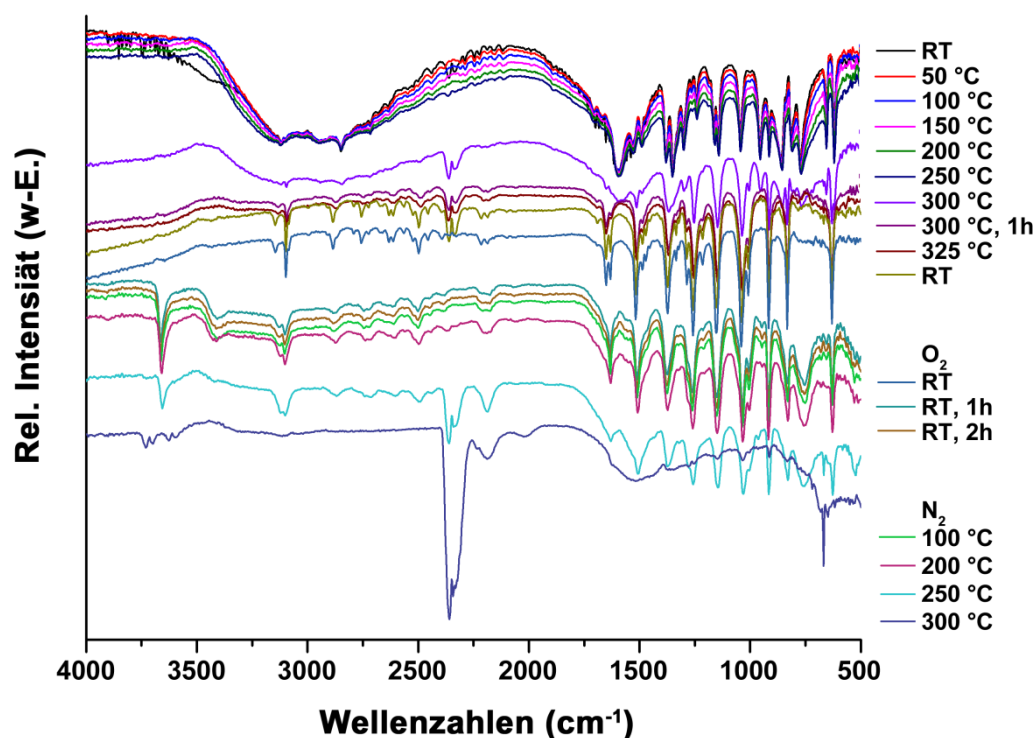


Abbildung 5.49: Temperaturabhängige Infrarotspektren von CFA-10-as und CFA-10 im Bereich von 4000 bis 500 cm^{-1} unter verschiedenen Gasatmosphären. Nach dem Kontakt mit Sauerstoff entwickeln sich zwei neue Banden bei 3660 und 755 cm^{-1} die auf die Entwicklung einer O-H-Gruppe hinweisen.

Beim Aufheizen ändern sich die aufgenommenen Spektren bis 250 °C kaum. Erst ab 300 °C ist das Schrumpfen der genannten Banden und das Entstehen der Kohlenstoffdioxidbande bei 2350 cm^{-1} erkennbar. Nach einer Stunde bei 300 °C ist die Transformation zu CFA-10 abgeschlossen, wie die Messung bei 325 °C belegt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Probenkammer mit reinem Sauerstoff gespült und erneut gemessen. Nach wenigen Minuten ist noch keine Änderung im Spektrum zu bemerken, wohingegen nach einer und zwei Stunden deutliche Änderungen auftreten. Bei 3660 cm^{-1} und 770 cm^{-1} entstehen zwei neue Banden, die mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit einer O-H-Schwingung und einer Fe-O-Schwingungsbande zugeordnet werden

können.^[302,303] Nach der zweiten Transformation des Netzwerks wurde die Probe erneut unter Stickstoff auf 300 °C aufgeheizt, um die thermische Stabilität der neuen Phase zu untersuchen. Bis 200 °C tritt keine merkliche Änderung in den Intensitäten der IR-Banden auf, ehe oberhalb von 250 °C eine deutliche Verringerung der Intensitäten auftritt. Gleichzeitig wächst die Bande für Kohlenstoffdioxid deutlich an, was für den Beginn der Zersetzung des Netzwerks spricht. Bei 300 °C sind letztendlich ausschließlich die Schwingungsmoden von gasförmigem Kohlenstoffdioxid vorhanden, was die komplette Zersetzung der Verbindung andeutet. Charakteristisch für gasförmiges CO₂ sind die beiden Doppelbanden bei 3700 und 3600 cm⁻¹, die intensive Doppelbande bei 2350 cm⁻¹ und die scharfe Schwingungsbande bei 680 cm⁻¹.^[301]

Das IR-Spektrum der oxidierten CFA-10-Probe ist dem IR-Spektrum von Fe-CFA-6 (vgl. **Abbildung 5.14**) sehr ähnlich. Daher wurden die beiden Spektren mit einander verglichen um zu prüfen, ob die Oxidation von CFA-10 zur Bildung von Fe-CFA-6 führt. In **Abbildung 5.50** sind die beiden Spektren gemeinsam mit den beiden Spektren von CFA-10-as und CFA-10 gezeigt. Dabei wird deutlich, dass alle intensiven Schwingungsbanden, die im Spektrum von Fe-CFA-6 auftreten, ebenfalls im Spektrum der oxidierten Probe auftreten. Im Gegensatz dazu sind im Spektrum von CFA-10 zwar ebenfalls viele der Banden identisch, da der BPZ-Ligand in CFA-10 natürlich auch an Eisenzentren koordiniert ist. Dennoch fehlt die Hydroxylgruppe als strukturelles Merkmal, was sich im Spektrum durch das Fehlen der zugehörigen Banden bemerkbar macht.

Die Banden der Infrarotspektroskopie deuten an, dass eine Umwandlung von CFA-10 zu Fe-CFA-6 stattfinden könnte. Dennoch konnte eine wichtige Frage nicht geklärt werden. Die Summenformel von CFA-10 lautet [Fe(N₄C₆H₄)], die Summenformel von Fe-CFA-6 lautet [Fe(N₄C₆H₄)(OH)]. Da im Fall von Fe-CFA-6 eine Hydroxylbrücke zwischen den Metallzentren vorliegt reicht die Oxidation der tetraedrisch koordinierten Eisenzentren mit reinem Sauerstoff nicht aus um diese Transformation zu erklären. Um eine Hydroxylgruppe zu erzeugen muss eine komplexere Reaktion auftreten an der auch mindestens ein Wasserstoffatom beteiligt ist.

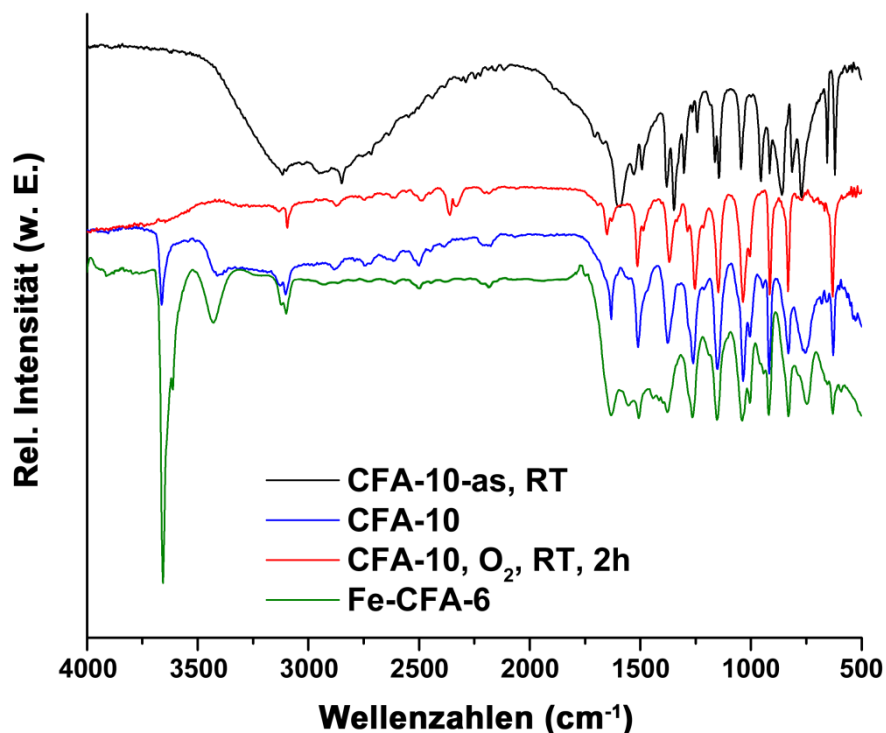


Abbildung 5.50: Vergleich der DRIFT-Spektren von CFA-10(-as), CFA-10 nach Oxidation mit reinem Sauerstoff und Fe-CFA-6. Alle Banden des Netzwerks von Fe-CFA-6 finden sich auch im Spektrum der oxidierten Probe wieder.

Dafür gibt es mehrere denkbare Erklärungen. Bei der Zersetzung des Formiats entstehen die Reaktionsprodukte H_2 und CO_2 sowie H_2O und CO . Anhand der IR-Spektren von CFA-10-as bei höheren Temperaturen fällt auf, dass vor allem die Kohlenstoffdioxid-Schwingungsbande auftritt, eine neue Carbonyl-Schwingung hingegen nicht. Demnach sollte während der Bildung des porösen Netzwerks neben Kohlenstoffdioxid vorwiegend Wasserstoff entstehen (vgl. Abschnitt 5.3.1). Die Bildung eines Metall-Hydrids kann aufgrund der nicht vorhandenen Schwingungsbande im Bereich zwischen 1700 und 2100 cm^{-1} jedoch ausgeschlossen werden, da die Schwingungsbanden von Eisenhydridkomplexen vorwiegend im Bereich zwischen 1800 und 1935 cm^{-1} auftreten.^[304] Dies ist ein Indiz dafür, dass der bei der Zersetzung entstandene Wasserstoff aus den Poren des Netzwerks verschwindet, ohne eine Reaktion einzugehen. Ebenso könnten Rückstände die bei der Zersetzung in den Poren verbleiben mit dem Sauerstoff zur Hydroxylgruppe weiter reagieren. Des Weiteren könnten die Eisenzentren Sauerstoffmole-

küle binden und eine Oxidation des Liganden hervorrufen, was neben der Hydroxylgruppe auch die verringerte thermische Stabilität des oxidierten Netzwerks erklären würde. Die einfachste Erklärung wäre jedoch, dass die verwendeten Gase einen Restanteil an Wasser beinhalten, das gemeinsam mit Sauerstoff zu einer Oxidation des Eisenzentrums führen könnte.

Da der Mechanismus nicht vollständig aufgeklärt werden konnte mussten weitere Untersuchungen Experimente durchgeführt werden um das Auftreten der Hydroxylgruppe zu erklären. Deshalb wurde eine frische Probe von CFA-10-as mittels DRIFT-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen untersucht (vgl. **Abbildung 5.51**). Dieses Mal wurde die Probe nach der Transformation bei 300 °C auf -90 °C (183 K, vgl. Sorptionsmessung) abgekühlt um die Bedingungen der Sorptionsmessung so gut wie möglich nachzustellen. Dabei fällt auf, dass bereits während dem Abkühlen auf -90 °C eine intensive breite Bande bei ca. 3250 cm⁻¹ sowie zwei weniger intensive, sehr breite Banden bei ca. 1650 und 820 cm⁻¹ entstehen, die von den scharfen, intensiven Banden des Liganden überlagert werden. Diese Banden können den Schwingungsbanden von Wasser mit starken Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden, die z. B. in Eis vorliegen. Zusätzlich tritt eine Schulter bei ca. 3400 cm⁻¹ auf, die für eine geringe Menge von Wasser in flüssigem Zustand spricht.^[305] Nach dem Abkühlen wurde die Stickstoffatmosphäre durch eine Sauerstoffatmosphäre ausgetauscht und weitere IR-Spektren aufgenommen um die Bindung des Sauerstoffs an das Netzwerk nachzuverfolgen. Nach 30 Minuten bei -90°C konnte außer dem Anwachsen der Banden bei 3250, 1650 und 820 cm⁻¹ keine Änderung festgestellt werden. Anschließend wurde die Probe in Schritten von 20 °C auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die weniger intensiven Schwingungen von Wasser im flüssigen Zustand auftreten.^[305] Die Beobachtungen sprechen dafür, dass beim Abkühlen die Probe gasförmiges Wasser in der Probenkammer kondensiert, vermutlich auch innerhalb der Poren des Netzwerks. Unterhalb einer gewissen Temperatur bilden sich Eiskristalle in der Probenkammer was sich in der Ausbildung der entsprechenden Bande bemerkbar macht. Während dem anschließenden Aufwärmvorgang ändert das Wasser bereits bei sehr tiefen Temperaturen seinen Aggregatzustand von fest zu flüssig. Dennoch nimmt die Intensität dieser Bande auch bei längerer Zeit im trockenen Gasstrom nicht ab. Diese Beobachtung spricht somit dafür, dass das Wasser in den Poren des Netzwerks gebunden ist und demnach eine Reaktion des Sauerstoffs mit den Eisenzentren verhindert. Da die Diffusion des Sauerstoffs in die gefüllten Poren

stark gehemmt ist findet auch nach mehreren Stunden keine nennenswerte Reaktion statt.

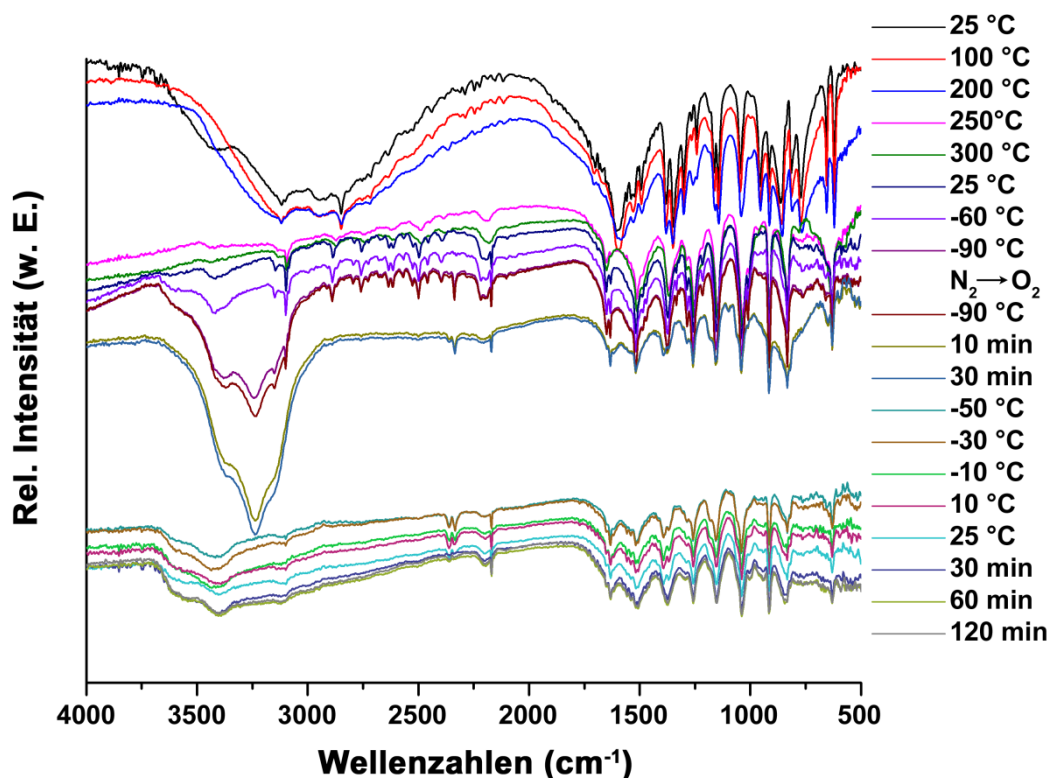


Abbildung 5.51: DRIFT Spektren von CFA-10-as und CFA-10. Nach Aktivierung von CFA-10-as wurde die Probenkammer auf -90 °C abgekühlt und für 30 Minuten mit Sauerstoff gespült. Die Proben temperatur wurde schrittweise auf Raumtemperatur erhöht, ohne eine Reaktion von Sauerstoff mit CFA-10 zu beobachten. Abbildung aus ^[291].

Die Umwandlung von CFA-10 zu CFA-6 findet unter diesen Versuchsbedingungen also nicht statt. Da eine solche Umwandlung jedoch relativ einfach zu überprüfen ist, wurde erneut eine temperaturabhängige XRD-Studie mit Stickstoff und synthetischer Luft durchgeführt. Nach der Erzeugung von CFA-10 wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und der Gasstrom anschließend auf synthetische Luft umgestellt. Um den Fortschritt der Umwandlung zu überprüfen wurden zu Beginn der Messung, nach 30 Minuten und anschließend stündlich einige Diffraktogramme aufgenommen. Die resultierenden Pulverdiffraktogramme liefern den Beweis, dass die Oxidation von CFA-10 bereits direkt nach dem ersten Kontakt der Probe mit Sauerstoff beginnt und innerhalb von 60 Minuten abgeschlossen ist. Im weiteren Verlauf des Experiments zeigt sich, dass

die entstandene Phase unter den gegebenen Versuchsbedingungen stabil ist. **Abbildung A 17** zeigt die Diffraktogramme der Messungen unter Stickstoff und unter synthetischer Luft. Anhand der Diffraktogramme wird zudem ersichtlich, dass die Größe der einzelnen Kristallite bei der Entstehung abnimmt, da sich die Reflexe verbreitern. Über die Scherrer-Gleichung könnte die Kristallitgröße anhand der Reflexbreite ermittelt werden.^[306] Neben der Kristallitgröße nimmt auch die Reflexintensität merklich ab. Demnach ist die Kristallinität der neu entstandenen Phase ebenfalls geringer als die von CFA-10-as und CFA-10. In einigen Fällen kann die Behandlung eines MOFs mit Lösungsmittel für mehrere Tage zu einer Erhöhung der Kristallinität führen. Diese Art der Umkristallisation im Festkörper nennt man Ostwald-Reifung.^[307] Dabei lösen sich kleinere Kristallite wieder im Reaktionsmedium zugunsten der Bildung von größeren Kristalliten auf. Daher wurde untersucht ob eine Behandlung der oxidierten Probe von CFA-10 mit DMAc bei unterschiedlichen Temperaturen zu einer Erhöhung der Kristallinität führt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde ermittelt, dass die Kristallinität der Probe durch eine Behandlung bei 100 °C für drei Tage am höchsten ist.

Wie bei der Umwandlung von CFA-10-as zu CFA-10 verschwinden auch bei der Oxidation von CFA-10 einige Reflexe. Die Reflexlagen der verbleibenden fünf Reflexe wurden mit den Reflexlagen von Fe-CFA-6 verglichen, um zu überprüfen ob bei der Oxidation von CFA-10 mikrokristallines Fe-CFA-6 gebildet wird. Die Reflexe der oxidierten Probe können den Reflexen der (n0n)-Ebenen von Fe-CFA-6 zugeordnet werden. Da die (101)-Ebene diagonal durch die Elementarzelle verläuft, kann somit bestätigt werden, dass wenigstens die *a*- und *c*-Achsen der oxidierten Probe von CFA-10 in etwa die gleiche Größe aufweisen wie die Achsen von Fe-CFA-6 aus der herkömmlichen Synthese.

Durch das Erwärmen von Fe-CFA-6 auf 300 °C verschwinden durch die Entfernung des Lösungsmittels ebenfalls einige Reflexe. Die verbleibenden Reflexe sind leicht in Richtung größerer Werte für 2θ verschoben (vgl. **Abbildung 5.52**), was für eine Verkleinerung der Elementarzelle spricht. Im Gegensatz dazu sind die Reflexe der oxidierten Probe in Richtung kleinerer Werte für 2θ verschoben, was für eine etwas größere Elementarzelle spricht.

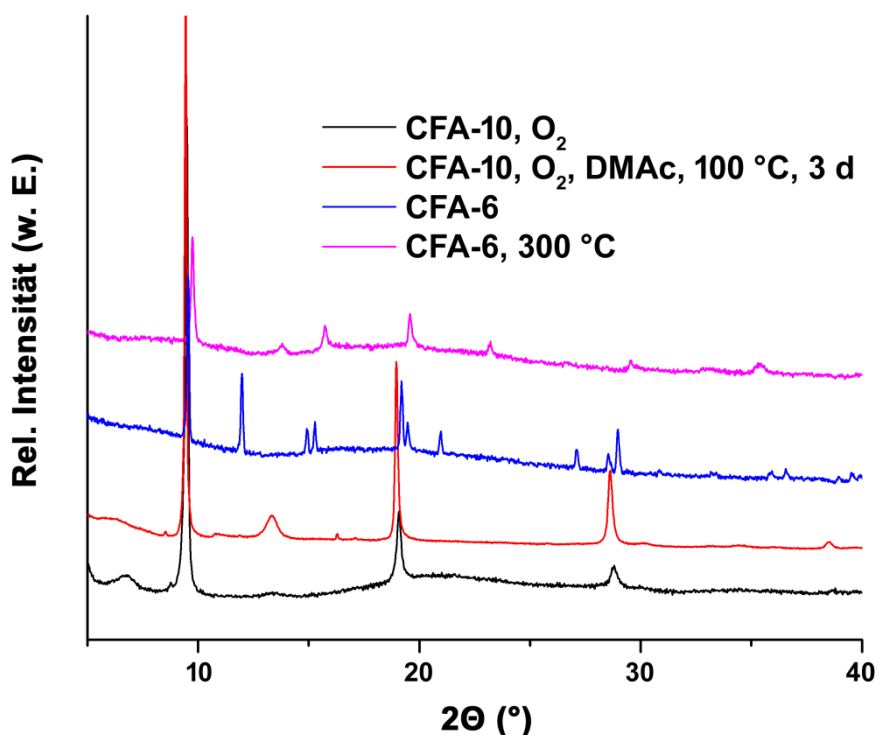


Abbildung 5.52: Röntgenpulverdiffraktogramm der Proben von CFA-10 nach der Oxidation (schwarz), von oxidiertem CFA-10 nach Behandlung mit DMAc bei 100 °C für drei Tage (rot), von CFA-6 (blau) und von CFA-6 nach dem Aufheizen auf 300 °C. Abbildung aus ^[291].

5.3.3 Untersuchung weiterer physikalischen Eigenschaften von CFA-10

Nachdem die strukturellen Eigenschaften von CFA-10 aufgedeckt werden konnten, wurden auch die physikalischen Eigenschaften der Verbindung untersucht. Um die Transformation von CFA-10-as zu CFA-10 und die Oxidation von CFA-10 zu untersuchen, wurden Mössbauerspektren der Proben aufgenommen. Außerdem wurde der Magnetismus von CFA-10-as und CFA-10 genauer untersucht. Aufgrund der dunklen Farbe und dem metallischen Glanz der CFA-10-Kristalle wurden auch die optischen Absorptionseigenschaften und die elektronischen Eigenschaften des Materials betrachtet und charakterisiert.

5.3.3.1 Mössbauerspektroskopie von CFA-10-as und CFA-10

Neben dem Isomorphismus von CFA-10 zu den Strukturen [Co(BPZ)] und [Zn(BPZ)] besteht ebenfalls Ähnlichkeit zu weiteren Koordinationspolymeren. Die Strukturen von [Fe(BDP)], [Co(BDP)] (BDP = *benzene-1,4-dipyrazolate*) und Co(3,5-dmpz) (MFU-2) sind isoretikuläre Netzwerke zu CFA-10.^[38,104,109] Das bedeutet, dass das selbe Verknüpfungsmuster und somit die selbe SBU vorliegt, der organische Ligand aber in der Länge variiert wird. [Fe(BDP)] und [Co(BDP)] weisen eine hohe Flexibilität auf und können daher den atmenden Strukturen zugeordnet werden, wohingegen MFU-2 ein Vertreter aus der Gruppe der rigiden Netzwerke ist.^[38,104,106] Alle genannten Netzwerke beinhalten zweiwertige Metallzentren, weshalb zu erwähnen ist, dass sich die Farbe von [Fe(BDP)] deutlich von der Farbe von CFA-10 unterscheidet. Long *et al.* berichten von gelben, blockförmigen Kristallen, die Verbindung CFA-10 liegt als schwarz glänzendes Material vor.^[38] Daher musste für die weitere Charakterisierung der Struktur von CFA-10 der Oxidationszustand der Eisenzentren durch weitere Messungen überprüft werden.

Durch kristallographische Methoden wurde den Eisenzentren in CFA-10-as und CFA-10 der Oxidationszustand +II zugewiesen. Der exakte Oxidationszustand der Metallzentren kann durch die Röntgenstrukturanalyse jedoch nur anhand der koordinierten Liganden festgelegt werden. Um den Oxidationszustand der Eisenzentren in CFA-10-as und CFA-10 zu ermitteln, wurden daher Proben beider Substanzen mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Probe CFA-10-as ist relativ luftstabil und wurde daher ohne Vorbehandlung analysiert. Um CFA-10 zu analysieren wurde eine Probe von CFA-10-as unter Inertgas-Atmosphäre aktiviert und in einer Glasampulle bis zur Messung aufbewahrt. Bei näherer Betrachtung dieser Probe wurde deutlich, dass die CFA-10-Kristalle nach der Aktivierung nicht schwarz sondern rotbraun gefärbt sind. Dieser Befund spricht dafür, dass die schwarz glänzenden Kristalle entweder eine Mischung von Fe^{II}- und Fe^{III}-Zentren oder ausschließlich Fe^{III}-Zentren aufweisen, wie z. B. die Kristalle von Fe-CFA-6, die ebenfalls schwarze Farbe mit metallischem Glanz zeigen.

Die beiden Mössbauerspektren von CFA-10-as und CFA-10, aufgenommen bei -193 °C, sind in **Abbildung 5.53** gezeigt. Das Spektrum von CFA-10-as (a) zeigt ein symmetrisches Dublett mit einer Isomeren-Verschiebung von 1.29 mm s⁻¹ und einer Quadrupol-Aufspaltung von 3.27 mm s⁻¹. Sowohl die symmetrische Form als auch die

gemessenen Parameter sind typisch für high-Spin Eisen(II)-Verbindungen in oktaedrischer Koordinationsumgebung.^[268] Somit konnten die Ergebnisse der Einkristallstrukturlösung und der magnetischen Messungen von CFA-10-as auch mittels Mössbauerspektroskopie bestätigt werden. Die Probe von CFA-10 wurde in einem luftdichten Glasreaktor erzeugt und in einer Glovebox in einen luftdichten Mössbauerprobenträger gepackt. Das Mössbauerspektrum von CFA-10 (b) besteht ebenfalls aus einem symmetrischen Dublett, mit einer Isomerenverschiebung von 0.86 mm s^{-1} und einer Quadrupolaufspaltung von 3.29 mm s^{-1} . Diese Parameter und die Symmetrie des Spektrums sprechen für kovalent-gebundene Fe^{II} -Zentren im high-Spin-Zustand in tetraedrischer Koordinationsumgebung. Somit konnten die Einkristallstruktur und die Daten der SQUID Messungen von CFA-10 mit Hilfe des Mössbauerspektrums untermauert werden.

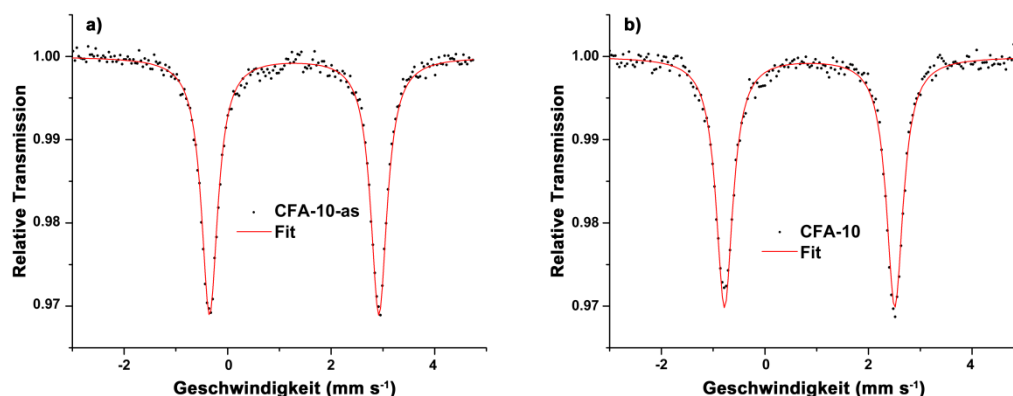


Abbildung 5.53: Mössbauerspektren von a) CFA-10-as und b) CFA-10 bei $-193 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Beide Spektren zeigen symmetrische Dubletts.

Die Instabilität der Probe bei Kontakt mit Sauerstoff führte zu weiteren Untersuchungen. Dafür wurde die untersuchte Probe von CFA-10 für 25 Minuten mit Luft in Kontakt gebracht. Dies führte zur Oxidation der Probe, einhergehend mit der Farbänderung der Kristalle von dunkelrot zu schwarz mit metallischem Glanz. Von dieser oxidierten Probe wurde ein Mössbauerspektrum gemessen und die Probe anschließend für drei Tage an Luft stehen gelassen und erneut gemessen. Die beiden Spektren von CFA-10-ox sind in **Abbildung 5.54** dargestellt. Das Mössbauerspektrum von CFA-10-ox nach 25 Minuten (a) zeigt eine komplexe Struktur die durch drei Subspektren, sprich drei unterschiedliche Eisenzentren, erklärt werden kann. Das symmetrische Dublett mit der Isomerenverschiebung von 0.86 mm s^{-1} und einer Quadrupolaufspaltung von

3.31 mm s^{-1} entspricht dem Mössbauerspektrum von CFA-10 (pinke Kurve in (a)). Die Integration der drei Subspektren ergibt eine relative Intensität von etwa 45 % für CFA-10. Somit sind nach 25 Minuten 55 % der Verbindung durch Luftkontakt oxidiert worden. Die beiden anderen symmetrischen Subspektren weisen Isomeren-Shifts von 0.45 mm s^{-1} (rote Kurve in(a)) und 0.42 mm s^{-1} (blaue Kurve in (a)) mit Quadrupolaufspaltungen von 0.58 mm s^{-1} (rot) und 1.33 mm s^{-1} (blau) auf. Diese Parameter korrelieren mit Eisen(III)-Zentren im high-Spin-Zustand und oktaedrischer Koordination. Nach drei Tagen an Luft (b) ist das Subspektrum der Ausgangsverbindung komplett verschwunden und nur noch die beiden symmetrischen Subspektren der Fe^{III} -Zentren vorhanden. Die relative Intensität, zeigt dabei ein Verhältnis von 2:1. Ein Vergleich mit dem Mössbauerspektrum von Fe-CFA-6 zeigt, dass sich CFA-10 nach der Oxidation und Fe-CFA-6 deutlich unterscheiden. Folglich kann CFA-10 nicht allein durch Oxidation an Luft in Fe-CFA-6 transformiert werden.

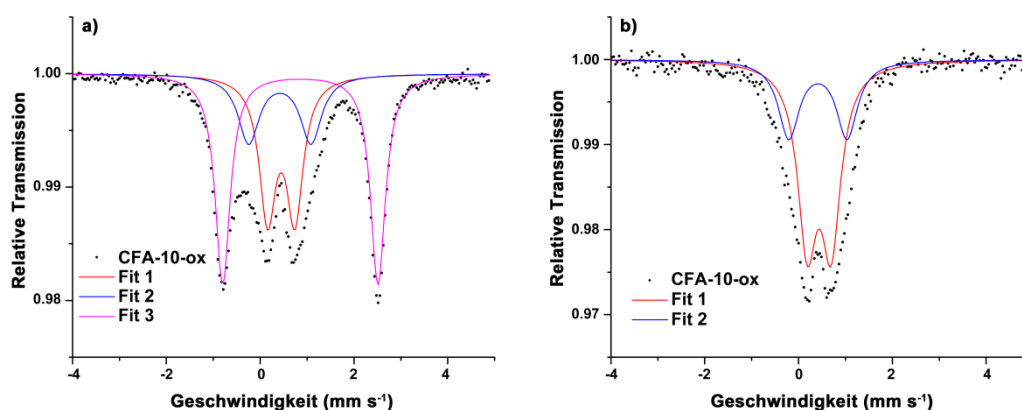


Abbildung 5.54: Mössbauerspektren von CFA-10-ox nach a) 25 Minuten an Luft und b) drei Tagen an Luft. Abbildung aus ^[291].

5.3.3.2 UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie von CFA-10-as und CFA-10

Aufgrund des Erscheinungsbilds der Kristalle von CFA-10-as und CFA-10 wurde das Absorptionsverhalten beider Materialien untersucht. CFA-10-as liegt als leicht braunes Pulver vor. Bei Betrachtung im Durchlichtmikroskop erscheinen die Kristalle eher schwach gelb. Nach der thermischen Behandlung der Ausgangssubstanz lagen die Kristalle als schwarzes Pulver mit metallischem Glanz vor. Zusätzlich war Totalreflexion des Lichts im Auflichtmikroskop zu beobachten. Diese Änderung der optischen Eigenschaften sollte mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie eingehend untersucht werden.

Da es sich bei CFA-10-as und CFA-10 um Festkörperverbindungen handelt, wurden diffuse Reflexionsspektren der Proben im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 2000 nm aufgenommen. Nach der Messung wurden die Messdaten über die Kubelka-Munk-Transformation in ein Absorptionsspektrum umgerechnet. Die beiden transformierten Spektren sind in

Abbildung 5.55 dargestellt. CFA-10-as absorbiert die hochenergetischen Lichtwellen im ultravioletten Bereich bis hin zu 400 nm. Das Material erscheint in der zugehörigen Komplementärfarbe, also gelblich.

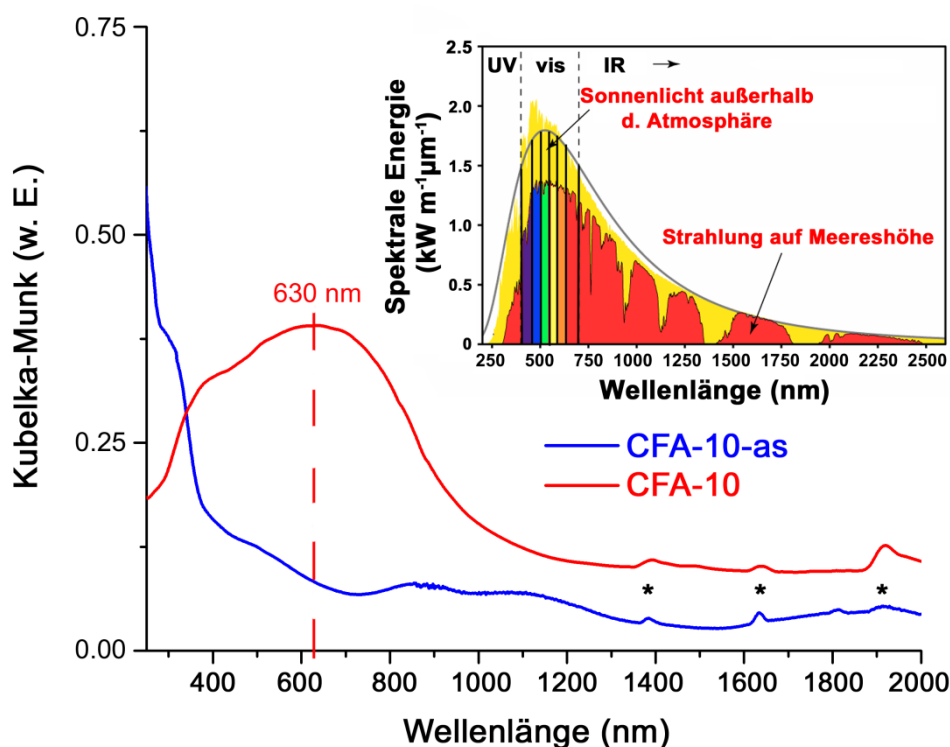


Abbildung 5.55: DR UV/vis/NIR-Spektren von CFA-10-as (blau) und CFA-10 (rot) in der Kubelka-Munk-transformierten Darstellung. CFA-10 absorbiert vor allem im hochenergetischen Teil des Spektrums (UV-Bereich bis ca. 400 nm), CFA-10 absorbiert im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1200 nm. Die Sternchen markieren die Banden von Bariumsulfat. Inset: Absorptionsspektrum des Sonnenlichts. Abbildung aus ^[291].

Das Absorptionsspektrum von CFA-10 enthält eine breite Bande, die vom UV-Bereich über das gesamte sichtbare Spektrum bis in den NIR-Bereich reicht (300 bis 1200 nm). Für eine grobe Abschätzung der Bandlückenenergie von CFA-10 wurde der Onset-Punkt dieser Bande, das bedeutet der Schnittpunkt des linearen Bereichs der Bande zwi-

schen 760 und 920 nm mit der Basislinie, bestimmt. Der Onset-Punkt liegt in etwas bei 1000 nm. Über die Umrechnungsformel:

$$h\nu \text{ (eV)} = 1240/\lambda(\text{nm}) \quad (5.9)$$

konnte demnach die optische Bandlücke auf ca. 1.24 eV abgeschätzt werden. Wie bereits im Fall von Fe-CFA-6 ähnelt das Absorptionsspektrum von CFA-10 dem Absorptionsspektrum des Sonnenlichts.

Die Farbe der Verbindung kann auch direkt aus dem Reflexionsspektrum (vgl. **Abbildung 2.14**) abgelesen werden. Die Reflexionsspektren von CFA-10 und CFA-10-as mit eingezeichneten Absorptionskanten sind in **Abbildung A 18** im Anhang gezeigt. Demzufolge müsste CFA-10-as farblos und CFA-10 schwarz vorliegen. Da CFA-10-as schwach gelb und die Kristalle von CFA-10 schwarz mit metallischem Glanz erscheinen, stimmt die Abschätzung anhand der Absorptionskante gut mit der Realität überein. Dunkle Materialien mit metallischem Glanz weisen relativ häufig metallische oder halbleitende Eigenschaften auf.^[11] Da die untersuchte Probe von CFA-10 einige Zeit an Luft stand und demzufolge eine gemischt-valente Spezies vorliegt, gelten die Ergebnisse dieser Untersuchung nicht für unter inerten Bedingungen erzeugte Proben von CFA-10. Zudem weist die untersuchte Probe von CFA-10 ähnliche optische Eigenschaften wie Fe-CFA-6 auf. In Fe-CFA-6 liegen jedoch ausschließlich Fe^{III}-Zentren, in CFA-10 hingegen eine Mischung aus Fe^{II}- und Fe^{III}-Zentren, vor. Wie in Abschnitt 5.2.4.3 dargelegt wurde ist das Vorhandensein von Eisen^{II}-Zentren eine Grundvoraussetzung für elektrische Leitfähigkeit nach dem *Through-Bond*-Mechanismus in eisenhaltigen MOFs. Daher wurden die optischen Bandlücken von CFA-10-as und CFA-10 analog zu den Bandlücken von Fe-CFA-6 über die Auftragung der Tauc-Plots, die aus den Absorptionsspektren berechnet wurden, bestimmt (vgl. **Abbildung 5.56** und **Abbildung 5.57**). Die Tauc-Plots von CFA-10-as sind relativ schwierig auszuwerten, da keine definierte Stufe in den Kurven vorliegt. Die Bandlücke wird durch eine lineare Regression entlang der Absorptionskante durchgeführt. Da sich nur für den erlaubten Übergang der direkten Bandlücke ein sinnvoller Tauc-Plot ergibt, wurde der Wert der optischen Bandlücke für diesen Übergang abgeschätzt. Die Bandlücke liegt bei ca. 3.1 eV, was in etwa dem Wert von Titandioxid entspricht. Dieser Rückschluss deckt sich auch gut mit der schwach gelben Farbe von CFA-10-as.

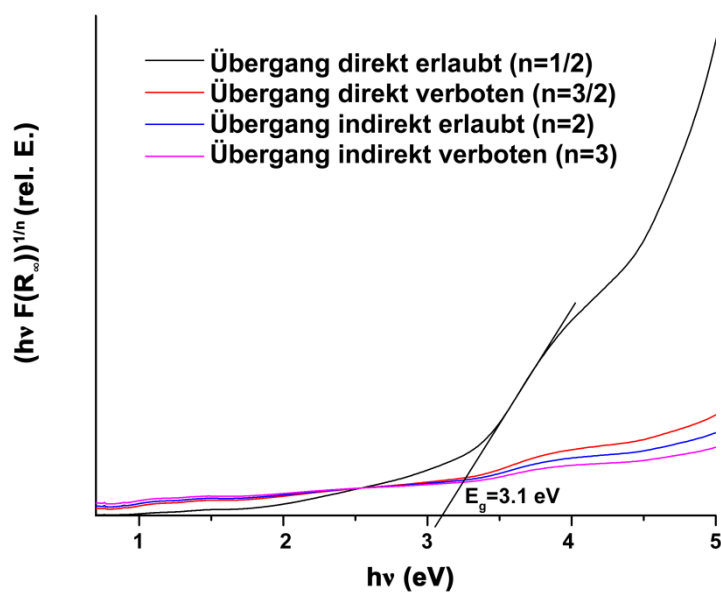


Abbildung 5.56: Tauc-Plots von CFA-10-as ermittelt aus den Absorptionsspektren der DRIFT-Spektroskopie. Die Abschätzung der Bandlücke anhand der linearen Regression liefert einen Wert von ca. 3.1 eV.

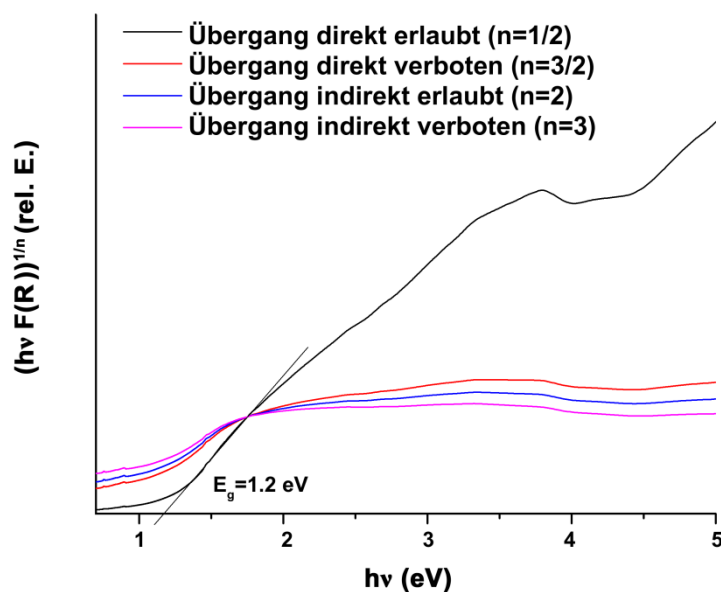


Abbildung 5.57: Tauc-Plots von an Raumlufte oxidiertem CFA-10-ox ermittelt aus den Absorptionsspektren aus der DR UV/vis/NIR-Spektroskopie. Die Abschätzung der Bandlücke anhand der linearen Regression liefert einen Wert von ca. 1.2 eV.

Für CFA-10 ergibt sich ein etwas anderes Bild. Die Absorptionskante für den direkten erlaubten Übergang ist wieder deutlich ausgeprägter als für den direkten verbotenen und die beiden indirekten Übergänge. Dennoch ist auch bei dieser Messung der lineare Bereich der Absorptionskante nicht ganz eindeutig zu bestimmen. Der Achsenschnittpunkt dieser Regression liegt bei ca. 1.2 eV, was sehr gut mit der groben Abschätzung anhand des Onset-Punkts der Absorptionsbande aus dem Absorptionsspektrum übereinstimmt.

Da CFA-10 durch Sauerstoff oxidiert wird, wurde die Absorptionsspektroskopie mit einer frischen Probe von CFA-10-as wiederholt. Dafür wurde der Praying-Mantis-Aufbau für Messungen unter Schutzgas und variabler Temperatur verwendet. Nach der Aufnahme der Basislinie wurde die Probe in Schritten von 50 °C auf 300 °C erhitzt und die Reflexionsspektren zu den jeweiligen Temperaturen aufgenommen. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut unter Stickstoff gemessen. Danach wurde die Probenkammer geöffnet, so dass die Probe mit Raumluft in Kontakt treten konnte. Die Reaktion der Probe mit Luft wurde direkt, nach einer und nach 16 Stunden gemessen. In **Abbildung 5.58** sind alle Absorptionsspektren dieser Messreihe gezeigt, die wichtige Änderungen der Probe anzeigen. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum von CFA-10-as erst im ultravioletten Bereich die erste Absorptionsbande. Bis 250 °C ändert sich das Spektrum von CFA-10-as kaum. Die Intensität der Reflexion sinkt zwischen 2000 und 1000 nm langsam ab, erreicht bei etwa 700 nm ein lokales Maximum und sinkt anschließend zwischen 600 und 300 nm von etwa 60 % auf etwa 5 % ab. Ab 300 °C ist eine starke Änderung des Spektrums zu verzeichnen. Zum einen entwickelt sich eine breite Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums, zum anderen treten mehrere Banden bei Anregung mit Infrarotstrahlung auf. Die Maxima dieser Banden liegen bei ca. 1420, 1680 und 1810 nm. Die Umrechnung dieser Wellenlängen in Wellenzahlen zeigt, dass die Banden im Bereich zwischen 5000 und 7100 cm⁻¹ liegen. Übergänge in diesem Bereich sind typisch für tetraedrisch koordinierte high-Spin Eisen(II)-Zentren.^[272] Somit belegt das Absorptionsspektrum auch die Richtigkeit der Ergebnisse der Mößbauer Spektroskopie und des Strukturvorschlags aus der Rietveld-Verfeinerung.

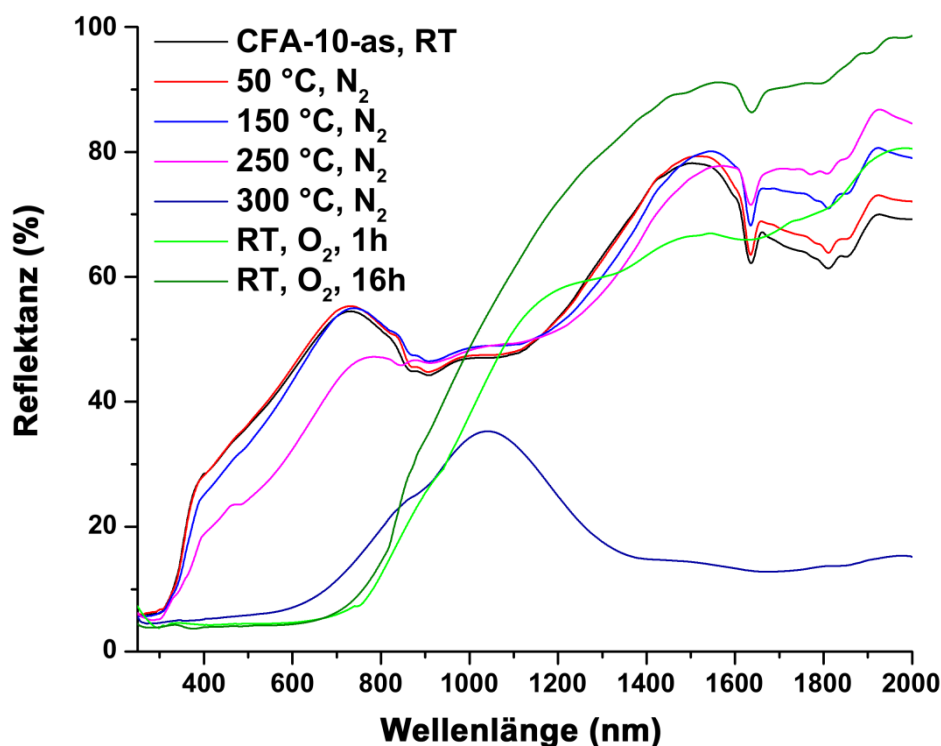


Abbildung 5.58: Diffuse UV/vis/NIR Reflexionsspektren von CFA-10-as und CFA-10 gemessen bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoff und Sauerstoff. Ab 250 °C setzt die Transformation des Netzwerks ein, die bei 300 °C bereits vollzogen ist. Durch Oxidation an Luft bilden sich steile Absorptionskanten im Bereich zwischen 800 und 1200 nm aus.

Die Spektren der Messungen bei Raumtemperatur, 250 °C, 300 °C und unter Sauerstoff nach einer Stunde und 16 Stunden sind in der Kubelka-Munk-Transformation in **Abbildung 5.59** gezeigt, da in dieser Darstellung die Absorptionsbanden einfacher zu bestimmen sind. Durch Öffnung der Probenkammer wurde die aktivierte Probe von CFA-10 mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht. Durch die Oxidation der Probe ändert sich das Absorptionsspektrum erneut drastisch. Die Banden im Infrarot-Bereich verschwinden vollständig, dafür verschiebt sich die Bande im sichtbaren Bereich über den gesamten Wellenlängenbereich von 250 bis 1200 nm. Demnach ändert sich die Koordinationsumgebung der tetraedrisch koordinierten Eisenzentren durch die Oxidation. Zusätzlich tritt eine steile Absorptionskante mit einem Onset-Punkt von 780 nm auf. Daher kann die Energie der optischen Bandlücke mit *ca.* 1.55 eV abgeschätzt werden. Durch die

Messung der UV/vis/NIR-Spektren konnte somit gezeigt werden, dass die Aktivierung des schwachgelben CFA-10-as zur Bildung der rotbraunen Verbindung CFA-10 führt. Bei der Oxidation dieser Spezies mit Sauerstoff wechselt die Farbe der Verbindung von rotbraun zu schwarz. Demnach liegt das oxidierte CFA-10 je nach Reaktionszeit entweder als gemischt-valente Verbindung, oder als reine Eisen(III)-Spezies vor. Somit kann auch die Ähnlichkeit der DR UV/vis/NIR-Spektren des oxidierten CFA-10 und Fe-CFA-6 erklärt werden.

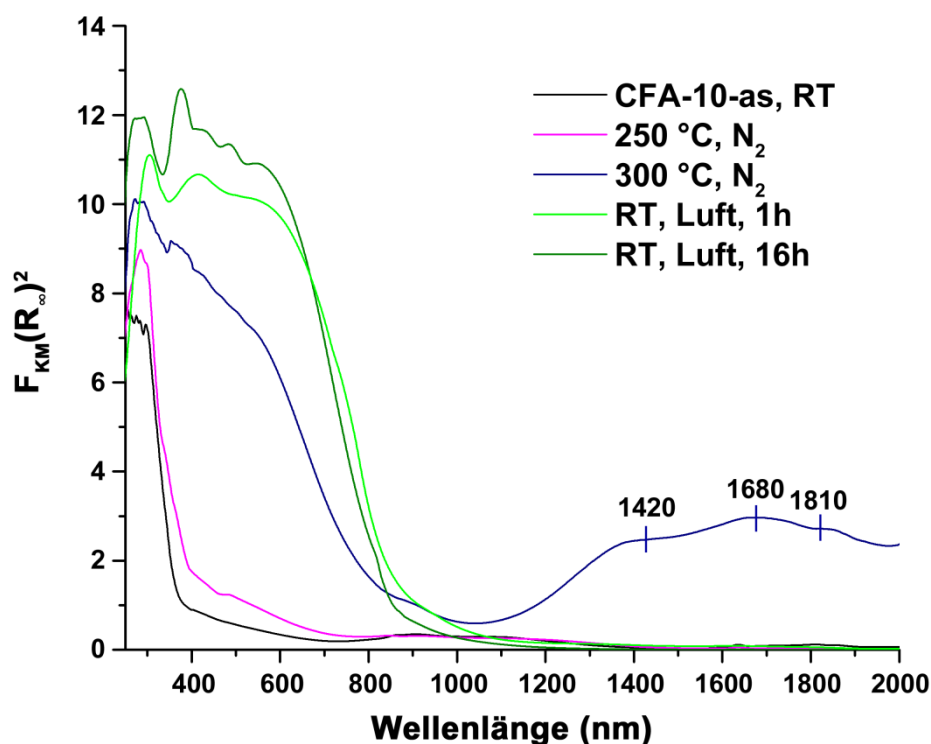


Abbildung 5.59: Kubelka-Munk-Transformation der Reflektanzspektren von CFA-10-as und CFA-10 bei ausgewählten Reaktionsbedingungen. Bei 300 °C liegt CFA-10 vor.

Um die unterschiedlichen Absorptionskanten zu verdeutlichen, wurden die Tauc-Plots für die direkte Bandlücke von CFA-10-as, frisch erzeugtem CFA-10 und mit Luft behandeltem CFA-10 (CFA-10-ox) aufgetragen. Über die Steigung der linearen Regressionen wurden die optischen Bandlücken ermittelt. Die Tauc-Plots sind in **Abbildung 5.60** abgebildet. Im Vergleich zur Messung, die ohne Schutzgas durchgeführt wurde, sind die Werte der jeweiligen Bandlücke um *ca.* 0.5 eV höher. Da die Absorptionskante für die Messungen unter Schutzgas deutlich steiler abfällt konnte die lineare Regression deutlich genauer bestimmt werden. Demzufolge sollten die Werte, die für die optische

Bandlücke aus den Messungen unter Schutzgas ermittelt werden konnten, die reale Bandlücke des Materials wiedergeben. Der Verlauf der Absorptionskante von CFA-10-ox deutet auf eine relativ kleine Bandlücke des Materials hin, die in etwa in der Größenordnung von organischen Halbleitermaterialien liegt.

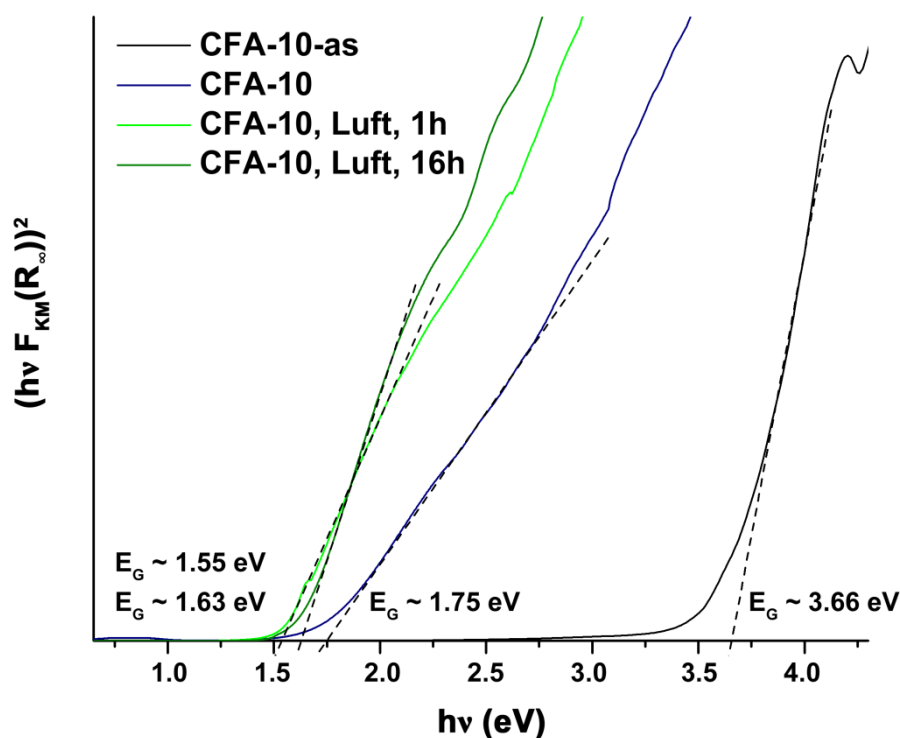


Abbildung 5.60: Tauc-Plots von CFA-10-as (schwarz), CFA-10 (blau) und CFA-10 nach einer Stunde (grün) und nach 16 Stunden an Luft (dunkelgrün), berechnet aus den DR UV/vis/NIR Spektroskopie-Daten. Die lineare Regression liefert am Schnittpunkt mit der x-Achse die Energie des Bandübergangs.

5.3.3.3 Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von CFA-10-as und CFA-10

Da CFA-10 wie Fe-CFA-6 aus linearen Ketten von Eisenzentren besteht, wurden auch die magnetischen Eigenschaften von CFA-10-as und CFA-10 untersucht. Aufgrund der Sorptionsisothermen von CFA-10 mit Sauerstoff und den DR UV/vis/NIR-Spektren von CFA-10 wurde die Probe von CFA-10 unter Argonatmosphäre in einen Schutzgas-Proben-träger überführt um die Oxidation des Materials vor den SQUID-Messungen zu verhindern. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 2 bis 400 K durchgeführt. Die SQUID-Daten sollten, ähnlich wie im Fall von Fe-CFA-6, dafür ver-

wendet werden, den Spin-Zustand der Eisenzentren in CFA-10-as und CFA-10 aufzudecken. Anhand des Spin-Zustands lassen sich direkte Rückschlüsse auf den Oxidationszustand der Metallzentren schließen. CFA-10-as weist typische Merkmale einer paramagnetischen Verbindung auf, da die Steigung der Kurve von $1/\chi$ gegen die Temperatur linear verläuft (s. **Abbildung 5.61**). Dieses Curie-Weiß-Verhalten (Gl. 5.10) ist geprägt von einer positiven Curie-Weiß-Temperatur von 4 K und somit liegt eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren in CFA-10-as vor. Die Curie Konstante C , die aus der Steigung der linearen Kurve ermittelt werden konnte, wurde verwendet um das effektive magnetische Moment μ_{eff} zu berechnen.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}} \quad (5.10)$$

Das magnetische Moment beträgt in diesem Fall $5.33 \mu_{\text{B}}$ und der Landé-Faktor 2.18 für $S = 2$. Für paramagnetische Eisen(II)-Zentren im high-Spin-Zustand sind diese Werte sinnvoll.

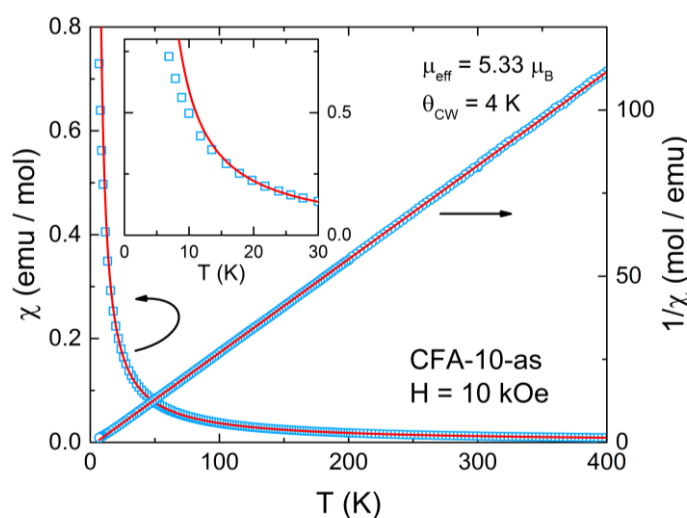


Abbildung 5.61: Magnetische Suszeptibilität von CFA-10-as zwischen 2 und 400 K.

Im Fall von CFA-10 gestaltete sich die Interpretation der Daten etwas schwieriger, da das Material luftempfindlich ist und daher schon minimale Mengen an Sauerstoff ausreichen um einige Eisenzentren zu oxidieren. Infolgedessen erschwert sich die Interpretation der Daten extrem, da anders als bei der Mößbauerspektroskopie keine Trennung zwischen Fe^{II} - und Fe^{III} -Ionen möglich ist. Dies wird anhand der Suszeptibilitätskurven in **Abbildung 5.62a** deutlich. Der Vergleich von zwei Messungen zeigt, dass die Werte, die direkt nach der Probenvorbereitung gemessen wurden um 20 % von den Werten

abweichen, die vier Tage nach der ersten Messung aufgenommen wurden. Diese Abweichung in der Suszeptibilität kann einer Oxidation von CFA-10 zu einer ferrimagnetischen Eisen(III)-oxid-Phase zugeordnet werden. Dieses Eisenoxid ruft einen mehr oder weniger temperaturunabhängigen Versatz zur Suszeptibilität der ersten Messung hervor. Ein weiteres Argument für diese Interpretation ist der stufenweise Anstieg der Magnetisierung bei sehr kleinen Magnetfeldern (**Abbildung 5.62b**), was eine spontane Magnetisierbarkeit, sogar bei Raumtemperatur, andeutet. Die Werte der magnetischen Suszeptibilität für das Magnetfeld mit der Feldstärke 10 kOe nehmen mit sinkender Temperatur stetig zu. Bei etwa 200 K knickt die Kurve leicht und steigt fortan etwas weniger steil an, ehe unterhalb von ca. 75 K ein steiler Anstieg zu verzeichnen ist. Die Steigung der Kurve zwischen 300 und 400 K lässt auf eine Curie-Weiß-Temperatur von ca. -77 K und ein effektives Moment von $6.5 \mu_B$ schließen. Eine negative Curie-Weiß-Temperatur deutet eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung hin, wobei der Wert des effektiven Moments für Eisen(II)-Ionen leicht erhöht ist. Dies ist vermutlich auf den Beitrag der ferrimagnetischen Eisenoxid Verunreinigung zurückzuführen. Der Knick bei 200 K kann als der Anfangspunkt der antiferromagnetischen Ordnung von CFA-10 betrachtet werden. Wird eine konstante Suszeptibilität unterhalb von 200 K angenommen, kann der Anteil der Magnetisierung der Probe, der durch die Verunreinigung erzeugt wird, berechnet werden. Die Subtraktion der Magnetisierung bei 300 K, die durch die Anwendung der gleichen Brillouinfunktion wie für CFA-10-as auf 200 K normiert wurde, von der Magnetisierung bei 10 K ist in **Abbildung 5.62b** dargestellt. Aus diesen Daten ergibt sich eine effektive Temperatur von 4.9 K und ein Korrekturfaktor von 2.2 %. Das bedeutet, dass ein sehr geringer Anteil von CFA-10-as nicht zu CFA-10 umgewandelt wurde.

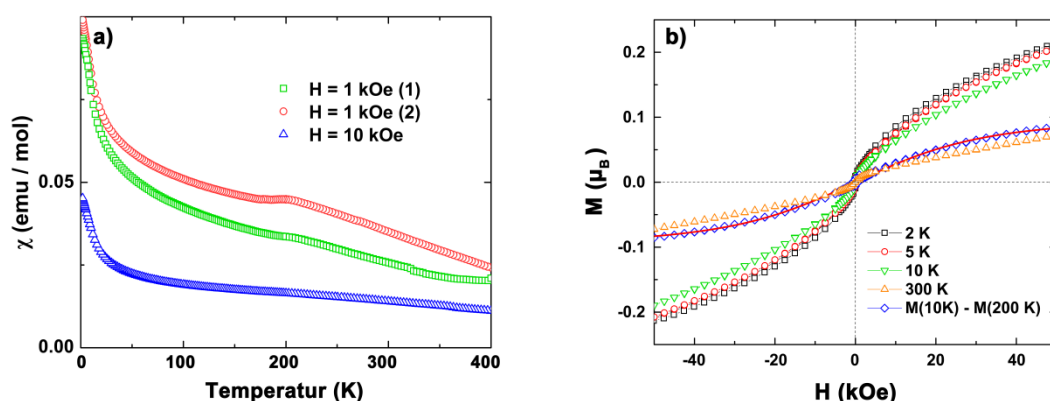


Abbildung 5.62: a) Magnetische Suszeptibilität von CFA-10 gemessen mit Feldstärken von 1 kOe (grün: erste Messung; rot: Messung nach 4 Tagen) und 10 kOe. b) Magnetisierungskurven von CFA-10 bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit des Magnetfelds

5.3.3.4 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von CFA-10

Die Ergebnisse der DR UV/vis/NIR Spektroskopie belegten, dass CFA-10-ox eine Bandlücke im Bereich zwischen 1.5 und 1.8 eV aufweist. Daher sollten die elektronischen Eigenschaften von CFA-10-ox mittels dielektrischer Spektroskopie genauer untersucht werden. Die Messung wurde an einer gepressten Pulverprobe von CFA-10-ox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt um weitere Oxidation zu vermeiden. Die Probe wurde vor der Messung binnen 15 Minuten zu einem Pellet gepresst und anschließend bis zur Messung unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Die **Abbildung 5.63** zeigt die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' und der dielektrischen Leitfähigkeit σ' . Unterhalb von 180 K ist ϵ' nahezu temperatur- und frequenzunabhängig (a). Das bedeutet, dass die dielektrische Konstante in dieser Region von der ionischen und elektronischen Polarisierbarkeit der Probe basiert. Mit steigender Temperatur steigt auch die Permittivität mit einigen frequenzabhängigen Stufen und erreicht letztlich Werte größer 1000 für die 1-Hz-Kurve. Derartig hohe Werte deuten extrinsische Effekte, wie beispielsweise Grenzflächeneffekte, an, die in schwach-leitenden Materialien oft die elektrische Leitfähigkeit dominieren.^[308] Bei höheren Frequenzen tritt dieser steile Anstieg erst bei Temperaturen oberhalb 400 K auf, was ein Anzeichen für einen Relaxationsprozess ist. Grundsätzlich tritt eine Relaxation bei allen heterogenen Proben auf. Diese Art der Relaxation heißt Maxwell-Wagner-Relaxation.^[309] Die Kurven, die bei niedrigen Frequenzen aufgenommen wurden, laufen innerhalb des Regimes der Max-

well-Wagner-Relaxation zusammen und liefern somit einen linearen Zusammenhang zwischen σ' und der Temperatur. Dieser extrinsische Prozess ist in **Abbildung 5.63b** mit einer gestrichelten schwarzen Linie verdeutlicht. Ein derartiger frequenzunabhängiger Verlauf wird gewöhnlich als Anzeichen für Gleichstrom-Leitfähigkeit angesehen. In heterogenen Proben treten meist mehrere dieser Bereiche auf, von denen jeder eine bestimmte Richtung der Leitfähigkeit durch die Probe beschreibt, z. B. den Ladungstransport über Oberflächen, Korngrenzen oder durch die Probe. In diesem Fall zeigt die schwarze Linie daher nicht die DC-Leitfähigkeit der Probe, sondern die Leitfähigkeit der Korngrenzen innerhalb des Presslings, die die Maxwell-Wagner-Relaxation hervorruft. Mit sinkenden Temperaturen divergieren die Leitfähigkeitskurven der unterschiedlichen Frequenzen und durchschreiten ein lokales Maximum, um anschließend wieder zu konvergieren. Dies ist durch die graue gestrichelte Linie angedeutet, die einen weiteren frequenzunabhängigen Bereich der Leitfähigkeit markiert. Dieser Bereich könnte die DC-Leitfähigkeit der Probe zeigen, da die zugehörigen Werte für ε' moderat sind und daher auf einen intrinsischen Ursprung hinweisen.

In einer zweiten Messung mit einer Pulverprobe konnten die Werte diesen Bereich nicht reproduziert werden. Da die DC-Leitfähigkeit, also die intrinsische Leitfähigkeit innerhalb des Korns, nicht vom Kontakt der Probe mit den Elektrodenoberflächen oder dem Anpressdruck an den Kondensatorplatten abhängt, kann ein extrinsischer Effekt nicht ausgeschlossen werden. Dies ist jedoch aufgrund der sehr niedrigen Werte für ε' eher unwahrscheinlich aber nicht komplett auszuschließen. Für den Fall, dass ein extrinsischer Effekt vorliegt, sollte die intrinsische Leitfähigkeit der Probe deutlich höher liegen. Da jedoch keine Anzeichen für ein weiteres frequenzunabhängiges Regime in den Messkurven vorliegen, wurde die ermittelte DC-Leitfähigkeit als die minimale Leitfähigkeit der Probe interpretiert. Der minimale Wert für die Leitfähigkeit von CFA-10-ox beträgt daher $3 \cdot 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur und $2 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ bei 400 K. Diese starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist wiederum ein klares Indiz für die Halbleitereigenschaften von CFA-10, die bereits durch die UV/vis/NIR Spektroskopie gezeigt werden konnten.

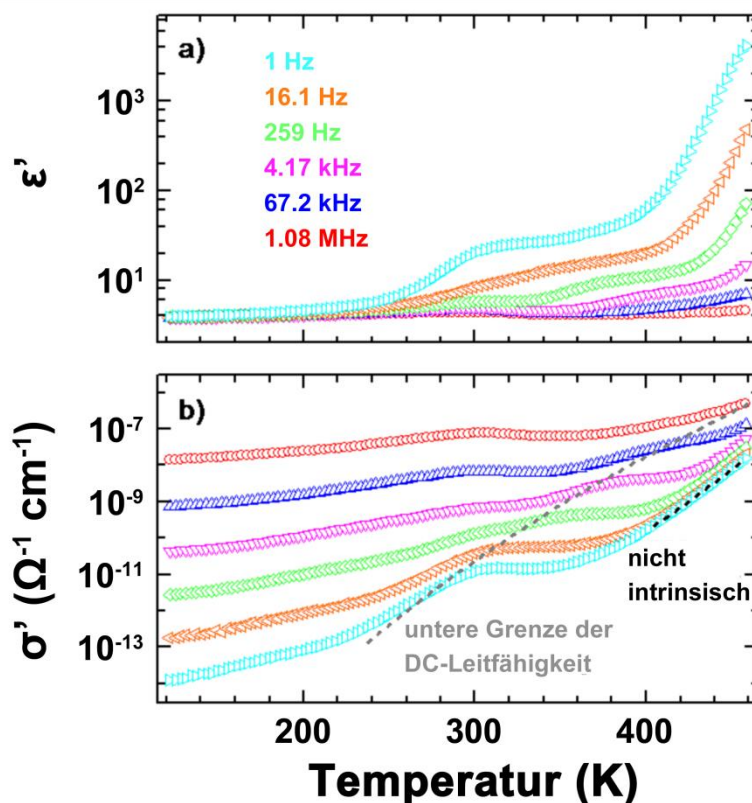


Abbildung 5.63: Dielektrische Konstante und dielektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur.

5.3.4 Synthese von CFA-11-as über den stabilen gemischtvalenten Komplex $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$

Neben CFA-10-as konnte noch eine weitere Verbindung auf Basis des gemischtvalenten Precursorkomplexes $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCCH}_3)_6]$ synthetisiert werden. Dabei wurde der Precursor-Komplex mit dem 4,4'-Bipyrazol-Liganden und Eisessig als Modulator in NMP für drei Tage bei 130 °C zur Verbindung CFA-11-as umgesetzt. Das Resultat dieser Synthese waren einerseits kleine farblose Kristalle, andererseits große, sehr dunkle Kristalle, die jedoch im Durchlichtmikroskop durchsichtig erschienen.

Um zu überprüfen ob in diesem Fall zwei unterschiedliche Phasen vorliegen, wurden die Kristalle der beiden Phasen gemörsert und jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Der Vergleich der beiden Pulverdiffraktogramme ist in **Abbildung 5.64** dargestellt und zeigt, dass sowohl die farblosen Kristalle als auch die großen dunklen Kristalle zur gleichen Kristallphase gehören. Die Position des Startreflexes ließ erste Rück-

schlüsse auf die Größe, der Elementarzelle zu, da Startreflexe unterhalb eines 2θ -Winkels von 10° auf eine eher große Elementarzelle hinweisen, die bei einfachen Metallkomplexen mit Liganden von geringer Größe wie z. B. Acetat-, Nitrat-, Sulfat- oder Chlorid-Liganden nicht auftreten.

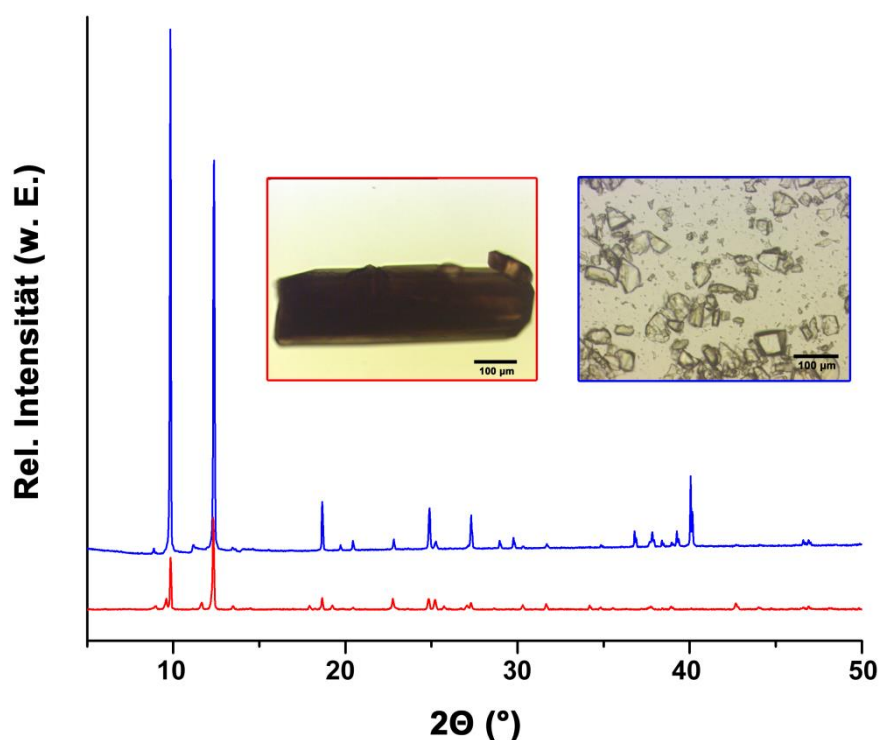


Abbildung 5.64: Röntgenpulverdiffraktogramme von CFA-11-as-Kristallen. Die Diffraktogramme sind den beiden unterschiedlichen Kristalltypen farblich zugeordnet und unterscheiden sich vermutlich aufgrund einer Vorzugsorientierung in den großen Kristallen voneinander.

Die farblosen Kristalle der Verbindung eigneten sich aufgrund der Größe für die Röntgenkristallstrukturanalyse ($100 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$), die größten, dunklen Kristalle wiesen Ausmaße von bis zu $5 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ auf und waren daher für die Einkristallstrukturanalyse ungeeignet. Die Auswertung der Einkristalldaten zeigt, dass die Verbindung CFA-11-as in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Zelldimensionen $a = 18.234$, $b = 7.784$, $c = 14.514$, $\alpha = 90$, $\beta = 100.020$, $\gamma = 90$ kristallisiert. Die asymmetrische Einheit (**Abbildung 5.65**) besteht aus zwei unterschiedlichen Eisen(II)-Zentren, zwei Ace-

tat-Anionen und einem protonierten Pyrazolring, also dem halben 4,4'-Bipyrazol-Liganden.

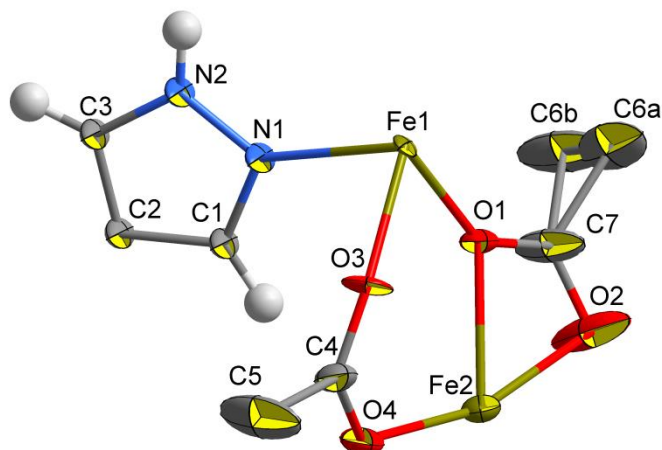


Abbildung 5.65: ORTEP Darstellung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der asymmetrischen Einheit von CFA-11-as mit zwei unterschiedlich koordinierten Eisenzentren.

Die Struktur von CFA-11-as lässt sich wie folgt beschreiben. Die beiden Eisenzentren sind abwechselnd in Zickzackketten angeordnet und werden von den Acetatliganden über die Acetatsauerstoffatome verbrückt (vgl. **Abbildung 5.66**). Dabei ist eines der beiden Eisenzentren (gelber Oktaeder) oktaedrisch von zwei Stickstoffatomen der 4,4'-Bipyrazol-Liganden und vier Sauerstoffatomen von vier unterschiedlichen Acetatresten koordiniert. Der 4,4'-Bipyrazol-Ligand verbindet demnach die Eisen-Zickzackketten untereinander. Das zweite Eisenzentrum (blauer Oktaeder) ist von sechs Sauerstoffatomen von ebenfalls vier Acetatresten verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Zwei Acetatreste binden also doppelt an das Eisenzentrum und verbinden zusätzlich über eines der beiden Sauerstoffatome zum anderen Eisenzentrum. Für dieses Sauerstoffatom ergibt sich also eine Koordinationszahl von 3. Die einfach koordinierten Acetatreste überbrücken ebenfalls zum anderen Eisenzentrum. Somit ergibt sich ein poröses 3D-Netzwerk, mit rhomboedrischen Poren, die fast vollständig mit den Acetatresten gefüllt sind. Obwohl die Struktur eine gewisse Ähnlichkeit mit Fe-CFA-6 oder MIL-53 aufweist, ist CFA-11-as von diesen Strukturen grundverschieden, da nur eines der beiden Eisenzentren für die dreidimensionale Vernetzung verantwortlich ist. Das zweite Eisenzentrum dient vermutlich als Platzhalter, um den nötigen Abstand zwischen den organischen Linkermolekülen zu gewährleisten.

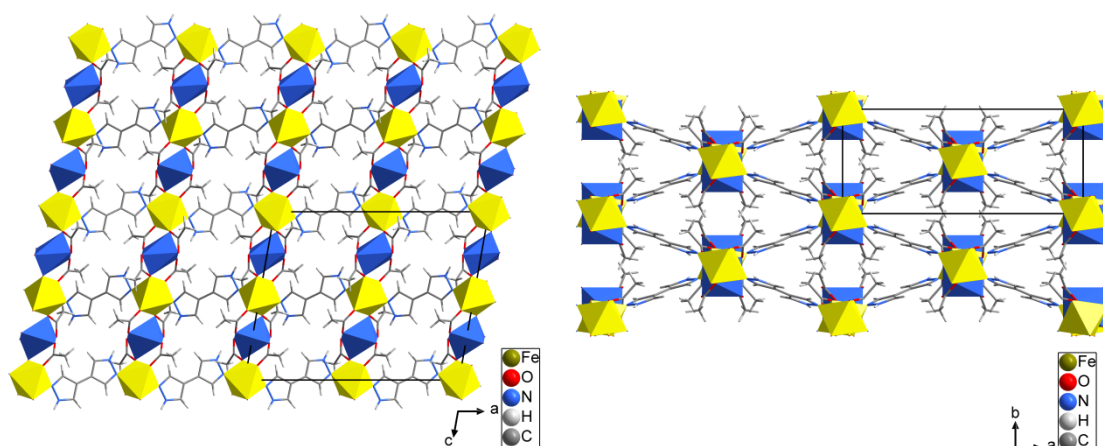


Abbildung 5.66: Strukturmodell von CFA-11-as von zwei verschiedenen Raumrichtungen aus betrachtet. Oktaedrisch koordinierte Eisenzentren bilden zickzackförmige Eisenketten. Die gelben Oktaeder bilden die Eisenzentren ab, die die Eisenketten über den 4,4'-Bipyrazolliganden verbinden. Die blauen Oktaeder stellen die verzerrt-oktaedrischen Eisenzentren dar, die nur von Acetat-Liganden koordiniert sind.

Da die organischen Liganden während der Synthese nicht deprotoniert wurden und nur über die freien Elektronenpaare des 4,4'-Bipyrazolliganden koordinieren wurde die thermische Stabilität von CFA-11-as untersucht. Einerseits wurde mittels thermogravimetrischer Analyse überprüft, ob ein ähnlicher Zersetzungsmechanismus, wie im Fall von CFA-10-as, abläuft. Andererseits wurde über temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, ob das dabei entstehende Material kristallin ist. Für die thermogravimetrische Analyse wurde eine Probe unter Stickstoffatmosphäre auf 800 °C erhitzt und die Massenänderung beobachtet. Im temperaturabhängigen Verlauf des Massenverlusts ist oberhalb von 300 °C eine fast waagrechte Stufe festzustellen. Daher wurde eine zweite Analyse bis 350 °C durchgeführt und der Abgasstrom mit einem Massenspektrometer, analog zur Zersetzung von CFA-10-as, analysiert. Die Ergebnisse beider Messungen sind in **Abbildung 5.67** dargestellt. Die zweite Messung bis 350 °C zeigt, dass der Massenverlust beim Aufheizen 24.63 Gew.-% beträgt. Zusätzlich konnte per Massenspektrometer nachgewiesen werden, dass Essigsäure und deren Zersetzungsprodukte freigesetzt werden ($m/z = 60, 45, 44, 43, 29$ und 15). Zusätzlich kann über die Massendifferenz festgestellt werden, wieviel Äquivalente Essigsäure freigesetzt werden. Die molare Masse von $[\text{Fe}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{BPZ})]$ beträgt $481.98 \text{ g mol}^{-1}$. Zwei Äquiva-

lente Essigsäure entsprechen genau 24.89 Gew.-%, der reale Massenverlust beträgt 24.63 % und liegt daher sehr nah am berechneten Wert. Dieser Befund stützt die Vermutung, dass sich CFA-11-as ähnlich wie CFA-10-as bei thermischer Behandlung zersetzt.

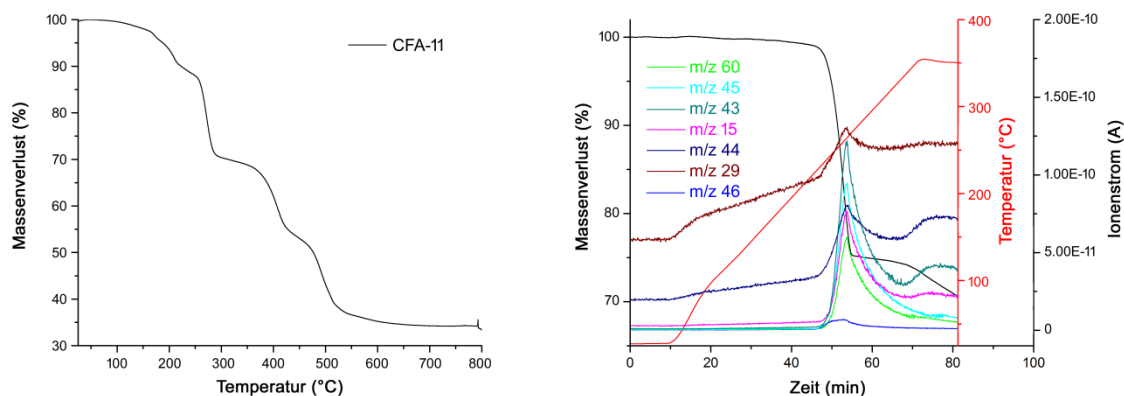


Abbildung 5.67: TGA von CFA-11-as von Raumtemperatur bis 800°C. Oberhalb von 300 °C ist ein flacher Bereich erkennbar der auf eine relativ stabile Zwischenstufe während der Zersetzung hinweist. TG-MS von Raumtemperatur bis 350 °C zur Untersuchung der freigesetzten Zersetzungsprodukte. Der Massenverlust beträgt nach Basislinienkorrektur 24.63 %.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse zeigen, dass CFA-11-as bei thermischer Behandlung im Inertgasstrom zwei Äquivalente Essigsäure abgibt. Da in der Ausgangsverbindung Acetatreste vorliegen, wird vermutlich der Ligand zweifach deprotoniert und an die freigewordenen Eisenzentren koordiniert. Dies wurde überprüft, indem temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme im Temperaturbereich von 25 bis 400 °C aufgenommen wurden, um die Freisetzung und Zersetzung der Acetatreste und die Phasentransformation des Netzwerks zu verfolgen. Die Diffraktogramme in **Abbildung 5.68** bestätigen diese Theorie, da das Pulverdiffraktogramm zu Beginn der Untersuchung sich bis zum Erreichen der Proben temperatur von 200 °C überhaupt nicht ändert. Bei 250 °C sind jedoch bereits starke Veränderungen des Diffraktogramms zu erkennen, was auch durch die TG-MS-Untersuchung bestätigt wird, da bei 250 °C bereits *ca.* ein Äquivalent Essigsäure aus dem Netzwerk entfernt wurde. Bei 300 °C liegt das gleiche Diffraktogramm vor, während das Netzwerk bei höheren Temperaturen einen deutlichen Verlust der Kristallinität erleidet. Zusätzlich entstehen im Bereich oberhalb eines 2θ -Winkels von 35° schwache Reflexe, die der Verbindung Eisen(III)-oxid

(ICDD-Nr. 04-002-7501) zugeordnet werden können. Aufgrund der geringen Anzahl an intensiven Reflexen konnte die Struktur des aktivierten CFA-11-Netzwerks nicht mittels Rietveld-Verfeinerung gelöst werden. Ebenso war es nicht möglich, Einkristalle dieser Phase zu erhalten und zu messen.

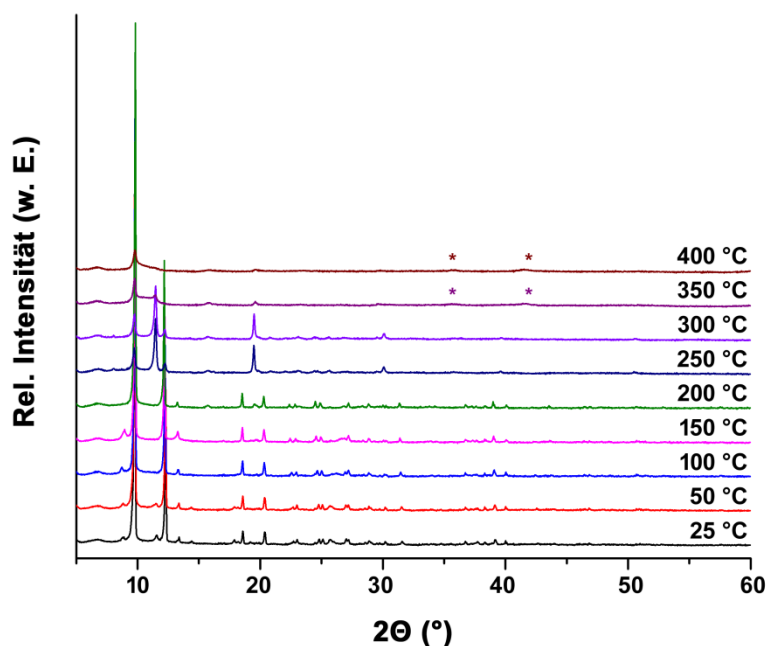


Abbildung 5.68: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie von CFA-11-as im Temperaturbereich zwischen 25 und 400 °C. Bei 250 °C findet eine Phasenumwandlung statt, oberhalb von 350 °C verliert das Netzwerk an Kristallinität und ab 350 °C sind erst Reflexe von Fe_2O_3 (ICDD-Nr. 04-002-7501) erkennbar (Sternchen).

Nach der thermischen Aktivierung wurden Sorptionsexperimente mit CFA-11 durchgeführt. Dafür wurde eine Probe der Ausgangssubstanz im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und eine Sorptionsisotherme mit Argon gemessen. Anschließend wurde die Probe unter Stickstoff ausgeheizt und eine weitere Sorptionsmessung gestartet. Die beiden Sorptionsisothermen sind in **Abbildung 5.69** dargestellt. Anhand der Messdaten wird ersichtlich, dass CFA-11-as keine Porosität aufweist, wohingegen die thermisch aktivierte Phase eine spezifische Oberfläche von ca. $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist. Das adsorbierte Volumen beim Relativdruck $p/p_0 = 0.243$ beträgt 174.1 ml g^{-1} . Mittels NLDFT-Simulation wurde die Porengrößenverteilung simuliert. Das Maximum der Porengrößenverteilung liegt in etwa bei 5.5 Å .

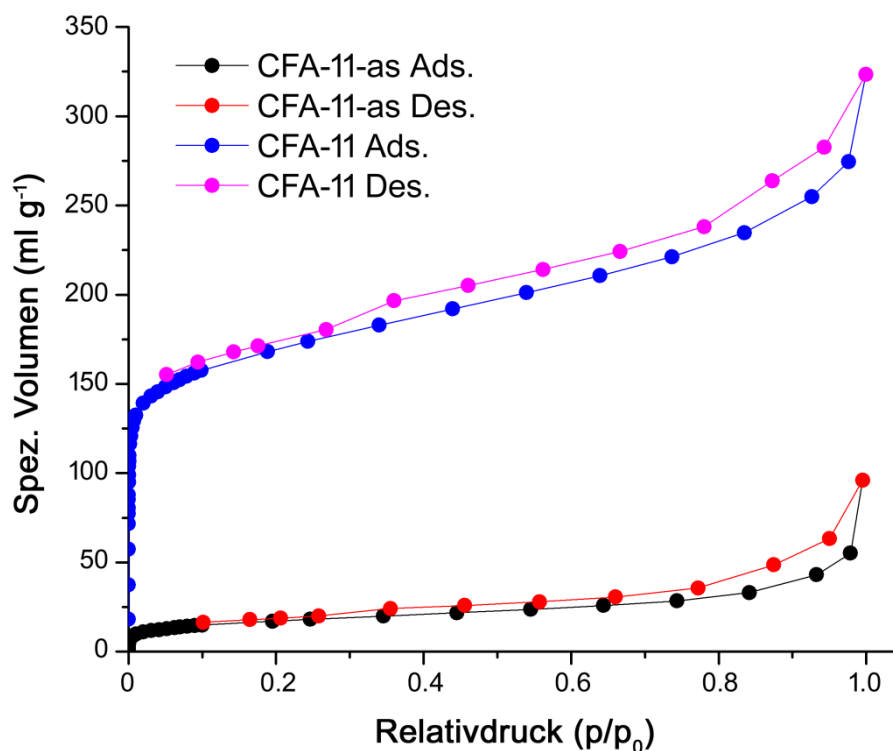


Abbildung 5.69: Argonsorptions-Isothermen von CFA-11-as (schwarz-rot) und von CFA-11 (blau-magenta). Anhand der Isothermen wird ersichtlich, dass die nicht-poröse Verbindung CFA-11-as in die poröse Substanz CFA-11 umgewandelt werden kann.

Da die Kristalle von CFA-11 eine charakteristische dunkle Farbe aufweisen, wurden DR UV/vis/NIR Spektren der Probe aufgenommen. Bereits bei der Probenvorbereitung fiel auf, dass die Kristalle zwar an der Oberfläche schwarz sind, nach dem Mörsern jedoch ein helles, fast farbloses Pulver vorliegt. Offenbar sind nur die äußeren Schichten der Kristalle dunkel, was für eine teilweise Oxidation der Eisenzentren sprechen würde. Da CFA-11 keine Porosität aufweist und nur die äußeren Schichten betroffen sind, dient dieser Befund als Indiz dafür, dass die Kristalloberfläche nach Abschluss der Kristallisation oxidiert wird, da die Kristalle sonst einheitlich gefärbt sein müssten. Die Spektren der Proben von CFA-11-as und thermisch behandeltem CFA-11 sind in **Abbildung 5.70** gezeigt. Dabei wird deutlich, dass CFA-11-as im Wellenlängenbereich von Infrarot-Strahlung keine Absorption zeigt. Im Bereich des sichtbaren Lichts steigt die Absorption zwischen 700 und 400 nm stark an und erreicht im höher energetischen UV-Bereich des Spektrums ein Anregungsmaximum. Dieses Absorptionsverhalten weist darauf hin,

dass vorwiegend rotes Licht nicht von der Probe absorbiert wird und die Probe somit selbst rot erscheint. Nach der thermischen Aktivierung verschiebt sich das gesamte Absorptionsspektrum deutlich in Richtung des Infrarotbereichs. Das Maximum liegt in etwa bei 350 nm, die breite Absorptionsbande bedeckt hingegen den gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, weshalb die Kristalle von CFA-11 wie im Fall von CFA-10 ebenfalls eine tiefschwarze Färbung aufweisen.

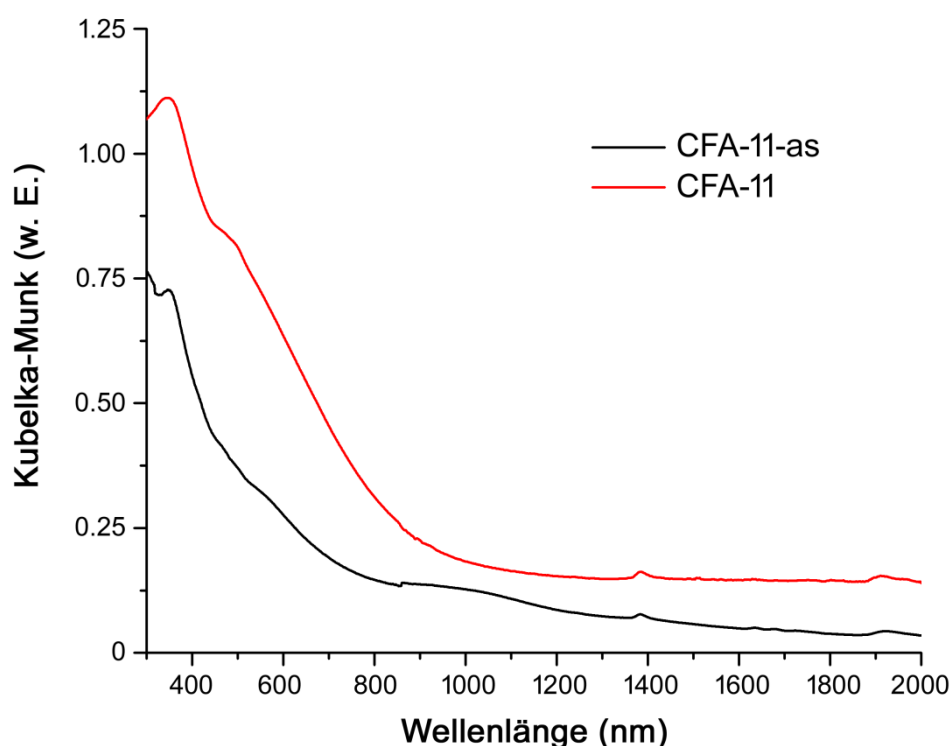


Abbildung 5.70: DR UV/vis/NIR-Spektren von CFA-11-as (schwarz) und CFA-11 (rot). Beide Proben absorbieren vorwiegend im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich.

Die schwarze Farbe von CFA-11 deutet, wie schon in den Abschnitten 5.2.4.2 und 5.3.3.2 beschrieben, auf eine besondere elektronische Struktur der Eisenzentren hin. Da die Kristallstruktur von CFA-11 jedoch nicht aufgedeckt werden konnte, wurden keine weiterführenden Untersuchungen hinsichtlich Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von CFA-11 durchgeführt. Dennoch könnten sowohl CFA-11-as als auch CFA-11 interessante Eigenschaften aufweisen, um diese aufzudecken müsste aber zuerst die Struktur von CFA-11 restlos aufgeklärt werden.

5.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Um ein poröses MOF zu synthetisieren, das aus Eisen(II)-Zentren und dem 4,4'-Bipyrazol-Liganden aufgebaut ist, wurden viele unterschiedliche Versuchsbedingungen getestet. Die direkte Synthese aus Eisen(II)-Salzen und dem Liganden führte auch unter Verwendung von Schutzgasatmosphäre nicht zum Erfolg. Durch den Einsatz von Ameisen- und Essigsäure gelang es jedoch zwei strukturell verschiedene Fe^{II} -Festkörpermateriale, CFA-10-as und CFA-11-as, zu synthetisieren. Die blockförmigen Kristalle beider Verbindungen sind farblos und nichtporös. Durch thermische Behandlung können die Formiat-Anionen in CFA-10 zersetzt werden und somit kann eine poröse Struktur generiert werden, wie durch Einkristalldiffraktometrie gezeigt werden konnte. Eine derartige *SC-to-SC*-Umwandlung konnte für MOFs bisher noch nie nachgewiesen werden und stellt somit einen völlig neuen Weg dar, poröse Netzwerke zu erzeugen.

Die Synthese des isoretikulären Netzwerks $[\text{Fe}(\text{BDP})]$ liefert blockförmige Kristalle.^[38] Daher wurde versucht die Synthesebedingungen für die direkte Synthese von CFA-10 zu adaptieren. Daraus resultierte eine 2D Schichtstruktur mit der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPZ})\text{Cl}_2]$, die im Anhang gezeigt ist. Die thermische Umwandlung dieser Verbindung zu CFA-10 wäre ebenfalls denkbar, konnte bislang aber nicht bewiesen werden. Um dies zu bestätigen wären jedoch weitere Studien mit dieser Verbindung nötig.

Im Fall von CFA-11-as ist eine gezielte Zersetzung von zwei Essigsäure-Liganden ebenfalls möglich, die resultierende Struktur konnte jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden. Daher wurde nur die nichtporöse Struktur CFA-11-as untersucht.

CFA-10 ist stark luftempfindlich und zeigt bereits nach wenigen Sekunden an der Kristalloberfläche die typische schwarze Färbung mit metallischem Glanz, die bereits von Fe-CFA-6 bekannt war. Somit konnten alle weiterführenden Experimente nur mit einer frisch-ausgeheizten Probe und unter Schutzgas oder Vakuum durchgeführt werden. Die Mößbauer-Untersuchung der Struktur zeigte, dass die Umwandlung dieser Probe unter Erhalt der Oxidationsstufe der Eisenzentren abläuft. Nach kurzer Zeit an Luft lagen jedoch alle Eisenzentren als Fe^{III} -Ionen vor. Für die elektrische Leitfähigkeit scheint dies günstig zu sein, da eine *in situ* erzeugte Probe weder Anzeichen für eine kleine optische Bandlücke, noch für elektrische Leitfähigkeit aufweist. Die Farbe der Verbindung deutet bereits darauf hin, dass die optische Bandlücke sehr groß (>3.1 eV) sein muss. Bei Proben, die kurzzeitig an Luft bearbeitet wurden, konnte hingegen eine Schwarzfärbung

und so eine optische Bandlücke von 1.55 eV nachgewiesen werden. Durch Oxidation einiger Fe^{II} -Zentren können Akzeptor-Stellen im Festkörper erzeugt werden, die für den Ladungstransport in Fe^{II} -Verbindungen zwingend erforderlich sind. Über die Daten der dielektrischen Spektroskopie konnten Grenzwerte für die minimale elektrische Leitfähigkeit von CFA-10-ox ermittelt werden. Diese beträgt bei Raumtemperatur mindestens $3 \cdot 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ und bei 400 K mindestens $2 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ und ist damit in jedem Fall höher als die für CFA-6 ermittelte elektrische Leitfähigkeit. Da im Spektrum mehrere frequenzunabhängige Bereiche für die Leitfähigkeit auftreten, könnte es sein, dass die ermittelte Leitfähigkeit jedoch die Leitfähigkeit zwischen den Korngrenzen der Kristalle widerspiegelt. Da die Leitfähigkeit zwischen zwei Korngrenzen meist besonders schlecht ist, könnte die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung deutlich oberhalb dieses Werts liegen. Durch Verwendung des gemischt-valenten MOFs CFA-10-ox konnte somit ein weiterer Entwicklungsschritt in Richtung eines multiparametrischen Sensors abgeschlossen werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst. Der Fokus liegt dabei auf den für die weiterführende Forschung relevanten Ergebnissen. Zudem wird ein Ausblick Auskunft darüber geben, wie die Erforschung und Charakterisierung der CFA-6, CFA-10 und CFA-11 fortgeführt werden könnte.

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es neue Koordinationsnetzwerke mit dem 4,4'-Bipyrazol-Liganden und dreiwertigen Metallsalzen, hinsichtlich ihrer Anwendung als Sensormaterial, zu entwickeln. Kraftfeldrechnungen im Vorfeld dieser Arbeit ergaben, dass Eisen(III), Mangan(III) und Cobalt(III) als Metallionen für die Synthese der neuen Struktur am besten geeignet sein sollten. Durch konventionelle MOF-Synthesen konnten sowohl die Eisen- als auch die Manganverbindung (Fe-, Mn-CFA-6) hergestellt werden. Im Gegensatz dazu ist Cobalt(III) sehr reduktionsanfällig und es gelang trotz vieler Versuche nicht, Co-CFA-6 zu synthetisieren. Schnell konnte das Verknüpfungsmuster der Metallzentren und der Liganden mittels Einkristalldiffraktometrie ermittelt werden. Für die Aufklärung der Verknüpfung entlang der linearen Metallketten war jedoch etwas mehr Aufwand nötig. Daher wurden, wie in der Komplexchemie üblich, die Fe^{III}-Zentren gegen Ga^{III}-Zentren ausgetauscht. Mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie in Kombination mit Röntgendiffraktometrie konnte die Kristallstruktur restlos aufgeklärt werden. Die Porosität dieser drei Verbindungen konnte mittels Argon- und Kohlenstoffdioxid-Sorption nachgewiesen werden, wobei festgestellt wurde, dass der Durchmesser der eindimensionalen Kanäle von Mn-CFA-6 mit 3.8 Å deutlich geringer ist als der Porendurchmesser von Fe- und Ga-CFA-6 (5.7 Å). Die thermische und chemische Stabilität von Mn-CFA-6 ist zudem deutlich geringer, als die von Fe- und Ga-CFA-6. Daher wurden bis auf die Ermittlung der optischen und magnetischen Eigenschaften keine weiteren Untersuchungen an Mn-CFA-6 durchgeführt. Die Kristalle von Fe-CFA-6 sind dunkel gefärbt und weisen einen für Fe^{III}-Verbindungen untypischen metallischen Glanz auf. Daher wurden die optoelektronischen Eigenschaften von Fe-CFA-6 untersucht und eine optische Bandlücke von *ca.* 1.4 eV ermittelt. Derartige Halbleitereigenschaften sind für MOFs nicht untypisch und konnten durch Leitfähig-

keitsmessungen mittels dielektrischer Spektroskopie verifiziert werden, da sich die elektrische Leitfähigkeit von Fe-CFA-6 mit steigender Temperatur erhöht. Der ermittelte Wert der elektrischen Leitfähigkeit von Fe-CFA-6 ist mit $3 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ im Vergleich zu anderen MOF-Systemen jedoch eher gering. Folglich wurde nach Möglichkeiten gesucht um die elektrische Leitfähigkeit derartiger Verbindungen zu erhöhen. Als Hauptgrund für die geringe Leitfähigkeit wurde die Oxidationsstufe der Eisenzentren in Fe-CFA-6 angesehen, da ein Ladungstransport aufgrund der elektronenarmen Fe^{III} -Zentren gehemmt zu sein scheint. Der erste Ansatzpunkt Elektronen in das System einzuführen, war die Reduktion einzelner Metallzentren von Fe-CFA-6, um zu einem gemischt-valenten MOF-Material zu gelangen und somit eine Art chemische n-Dotierung zu erzielen. Durch kurzzeitigen Kontakt mit Sauerstoff verloren die reduktiv behandelten Kristalle jedoch ihre Kristallinität.

Im zweiten Teil der Arbeit steht daher die Entwicklung von MOFs mit Fe^{II} -Zentren und dem BPZ-Liganden im Fokus. Derartige Materialien sind elektronenreich und relativ empfindlich gegen Oxidation. Im Gegensatz zu nicht-porösen Festkörpermaterialien stellt die Luftempfindlichkeit bei MOFs ein großes Problem dar, da keine schützende Oxidschicht auf dem Material entstehen kann. Mittels konventioneller MOF Synthese konnte zwar kein Fe^{II} -MOF mit dem BPZ-Liganden gewonnen werden, jedoch gelang es durch den Einsatz von Carboxylat-Modulatoren zwei nichtporöse Festkörpermaterialien herzustellen. Diese neuen Verbindungen CFA-10-as und CFA-11-as enthalten sowohl Fe^{II} -Zentren als auch den protonierten H_2BPZ -Liganden und die Anionen der beiden Modulatoren Ameisensäure (CFA-10-as) und Essigsäure (CFA-11-as). Weitere Untersuchungen beider Materialien ergaben, dass die thermische Labilität der gerüstbildenden Carboxylat-Liganden genutzt werden kann, um permanent poröse Materialien zu erzeugen. Die Auswertung der thermogravimetrischen Analyse zeigte, dass während dem Aufheizen exakt zwei Äquivalente Ameisensäure pro Eisenatom im Fall von CFA-10-as und exakt ein Äquivalent Essigsäure pro Eisenatom im Fall von CFA-11-as freigesetzt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass beide Substanzen unter inerten Bedingungen irreversibel zu kristallinen Hochtemperatur-Phasen, CFA-10 und CFA-11, reagieren. Die Transformation eines CFA-10-as-Einkristalls zu einem CFA-10-Einkristall konnte durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden und stellt die erste derartige Synthese eines MOFs dar. Die Struktur von CFA-11 konnte bislang nicht aufgeklärt werden, weshalb nur die Charakterisierung der CFA-10-Struktur weiterverfolgt wurde. Die Transformation der Raumgruppen $P2_1/c$ zu $P4_2/mmc$ erfolgt über mi-

nimal vier Zwischenschritte, was belegt, dass ein sehr komplexer Mechanismus während dieser Transformation abläuft. Die neue Struktur CFA-10 ist isoretikulär zu [Fe(BDP)] und weist ebenfalls tetraedrisch koordinierte Fe^{II} -Zentren und tetragonale Kanäle auf. Aufgrund der tetraedrischen Koordination der Eisenzentren ist diese Verbindung sehr anfällig für Oxidation mit Sauerstoff, wie durch den Verlust der Kristallinität nach kurzem Kontakt mit Luft, aber auch durch Sauerstoffsorptionsmessungen, belegt werden konnte. Die Kristalle von CFA-10 sind dunkelrot gefärbt, nach wenigen Sekunden an Luft, ändert sich die Farbe jedoch zu schwarz glänzend. Daher wurden temperaturabhängige DR UV/vis/NIR Studien mit CFA-10-as/CFA-10 durchgeführt um die Änderung der Farbe durch Sauerstoffkontakt zu verfolgen. Diese Studien ergaben, dass die optische Bandlücke durch die Oxidation von etwa 3.1 eV auf etwa 1.55 eV absinkt und somit, wie im Fall von CFA-6, ein poröser Halbleiter entsteht. Mittels dielektrischer Spektroskopie konnte letztlich der unterste Grenzwert für die temperaturabhängige dielektrische Leitfähigkeit ermittelt werden. Diese Leitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur *ca.* $3 \cdot 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$, wodurch die Leitfähigkeit des Materials eine Dekade über der Leitfähigkeit von Fe-CFA-6 liegt. Für mehrdimensionale MOF@SAW-Sensorsysteme wäre eine so geringe Leitfähigkeit sogar von Vorteil, da minimale Leitfähigkeitsänderungen durch Gasadsorption bei geringer Leitfähigkeit einfacher nachgewiesen werden können als in Materialien mit besonders hoher Leitfähigkeit.

6.2 Ausblick

Der 4,4'-Bipyrazol-Ligand ist ein sehr vielseitiger Ligand, wie die Vielzahl an unterschiedlichsten MOF-Strukturen, die mit diesem Liganden bereits erzeugt werden konnten, beweist. Ein Kernziel dieser Arbeit war es neuartige MOF-Strukturen mit dreiwertigen Metallsalzen zu erzeugen. Dies gelang wie die Strukturen der CFA-6-Familie beweisen. Dennoch bleiben unzählige Problemstellungen offen. Einige Vorarbeiten hinsichtlich der Synthese von Cr(III)- und Ru(III)-CFA-6 konnten durch diese Arbeit geleistet werden, die Darstellung der Strukturen gelang bislang jedoch nicht. Daher könnten in zukünftigen Arbeiten Synthesewege erforscht werden um diese Verbindungen herzustellen und somit die CFA-6-Familie zu erweitern. Aber auch andere dreiwertige Metallionen kämen zur Erweiterung der CFA-6-Familie in Betracht: Neben Co^{III} könnten auch Nebengruppenelemente der fünften oder sechsten Periode für die Synthese von CFA-6 verwendet werden oder aber auch Seltenerdmetalle die vorwiegend in der Oxida-

tionstufe +III vorliegen und einzigartige Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Abgesehen von der Vergrößerung der CFA-6-Familie wären noch andere Untersuchungen von Bedeutung. Einerseits könnte versucht werden isoretikuläre Netzwerke zu CFA-6 mit z. B. dem H₂BDP-Liganden zu erzeugen. Somit könnte die Porengröße deutlich gesteigert werden. Die Darstellung von MOFs mit 1D Kanälen und unterschiedlichen Porendurchmessern wäre der Grundstein um Trennungsprobleme, wie sie beispielsweise bei der Produktaufarbeitung von kurzkettigen und verzweigten Kohlenwasserstoffketten auftreten, zu lösen. Dies konnte mit einer ähnlichen Struktur bereits eindrucksvoll bewiesen werden. Da Fe^{III}- und Mn^{III}-Zentren als Oxidationsmittel reagieren, könnten auch Studien durchgeführt werden, ob und wie sich diese Vertreter der CFA-6-Familie als Oxidationskatalysatoren eignen. Zudem könnte versucht werden, ob durch den Einsatz von Oxovanadium- oder Oxotitan-Verbindungen isoretikuläre Netzwerke zu MIL-47 gewonnen werden könnten. Diese neue MOF-Familie könnte deutlich besser geeignet sein um Oxidationsreaktionen in der Gasphase, wie die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, zu katalysieren.

Die Anwendung von CFA-6 als Sensormaterial für MOF@SAW-Sensoren wäre eine weitere interessante Anwendung. Um dies zu realisieren, müssten Wege gefunden werden, um CFA-6 auf Lithiumniobat-, Silicium- oder Quarzglas aufwachsen zu lassen, da die Wechselwirkung des MOFs mit der SAW nur durch feste Anbindung an das Substrat dauerhaft gewährleistet wäre. Neben MFU-4l, könnte somit ein weiteres MOF mit mikroporöser Struktur als Sensormaterial verwendet werden, das andere Sorptionseigenschaften aufweist und somit genauere Aussagen über die Probe-Moleküle getroffen werden können. Um eine weitere Messgröße für diese Sensoren zu erschließen, müsste die Leitfähigkeit des Materials mittels SAW gemessen werden (vgl. Abschnitt 2.2). Daher war ein Hauptgrund für die Entwicklung von Fe-CFA-6 die prognostizierte elektrische Leitfähigkeit entlang der Metall-Hydroxid-Ketten. Diese Annahme wurde durch die Messungen mittels dielektrischer Spektroskopie bestätigt, wenngleich nur geringe Leitfähigkeit nachzuweisen war. Da Mn-CFA-6 bislang nicht auf die elektronischen Eigenschaften untersucht wurde, wäre es denkbar, dass Mn-CFA-6 ein besserer Kandidat für intermolekularen Elektronentransport wäre.

Eine weitere Möglichkeit die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen könnte unter Umständen durch Dotierung mit anderen Metallzentren erreicht werden. Mn^{III}, Ti^{III}, oder V^{III}

könnten sich diesbezüglich besonders gut eignen, da diese Metalle in der Oxidationsstufe +IV stabile Komplexe ausbilden und somit das Netzwerk nicht destabilisieren würden.

Um die elektrische Leitfähigkeit von 1D Kanalstrukturen zu erhöhen, wurde die Struktur CFA-10-ox entwickelt, da gemischtvalente Eisenverbindungen oftmals eine erhöhte Leitfähigkeit aufweisen. Die Struktur von CFA-10 weist tetraedrisch koordinierte Fe^{II} -Zentren und 1D Kanäle auf und wird durch die thermische Zersetzung der nichtporösen Verbindung CFA-10-as hergestellt. Bei der Entwicklung von CFA-10-as konnte auch das Netzwerk CFA-11-as synthetisiert werden, das anstelle von Formiat-Anionen mit Acetat-Anionen aufgespannt wird. Diese neuartige Synthesemethode von CFA-10 könnte sich auch auf andere Linkersysteme und Metallzentren übertragen lassen. Somit könnten schwer zugängliche Metall-Liganden-Kombinationen durch Zersetzung der Formiat-Anionen zugänglich gemacht werden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob der Mechanismus der Phasentransformation durch spektroskopische und kristallographische Methoden aufzuklären ist. Für CFA-11-as müsste zuerst die Struktur der Hochtemperaturphase geklärt werden, da diese bislang nicht aufgeklärt werden konnte. Die Struktur der oxidierten Phase CFA-10-ox konnte bislang ebenfalls nicht ermittelt werden. Um die elektrische Leitfähigkeit detaillierter zu untersuchen ist dies jedoch von hoher Bedeutung. Die Daten der dielektrischen Spektroskopie zeigen, dass CFA-10-ox minimal eine Dekade über der Leitfähigkeit von CFA-6 liegt. Weitere Leitfähigkeitsmessungen, wie die Aufnahme von *I-V*-Kurven, an kontaktierten Einkristallen könnten dabei helfen, den exakten Wert der elektrischen Leitfähigkeit zu ermitteln. Durch gleichzeitige Erwärmung könnten zudem die Halbleitereigenschaften von CFA-10 genauer charakterisiert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die kontaktierten Kristalle mit sichtbarem Licht anzuregen, um zu prüfen, ob diese Anregung zu einem Stromfluss führt. Zudem müsste geklärt werden, ob und wie sich der Grad der Oxidation auf die Leitfähigkeit des Netzwerks auswirkt.

Für die Verwendung als Sensormaterial müsste wie im Fall von CFA-6 geklärt werden, ob CFA-10-as auf den typischen Chip-Materialien aufwächst. Sollte es gelingen CFA-10-as auf einem SAW-Chip zu verankern, könnte man versuchen CFA-10 *in situ* auf dem SAW-Chip zu erzeugen. Anschließend müsste untersucht werden, ob unterschiedliche MOFs auf unterschiedlich funktionalisierten Bereichen des Chips verankert werden können, um eine Art Raster zu erzeugen. Eine weitere Möglichkeit wäre, die MOFs durch *Lab-on-a-Chip*-Methoden im Kleinstmaßstab zu synthetisieren und an-

schließlich zu aktivieren. Damit könnte der Grundstein für neuartige multiparametrische Sensoren auf MOF-Basis hinsichtlich der Gasdetektion von vielerlei Gasen, ähnlich einer künstlichen Nase, gelegt werden.

Anhang

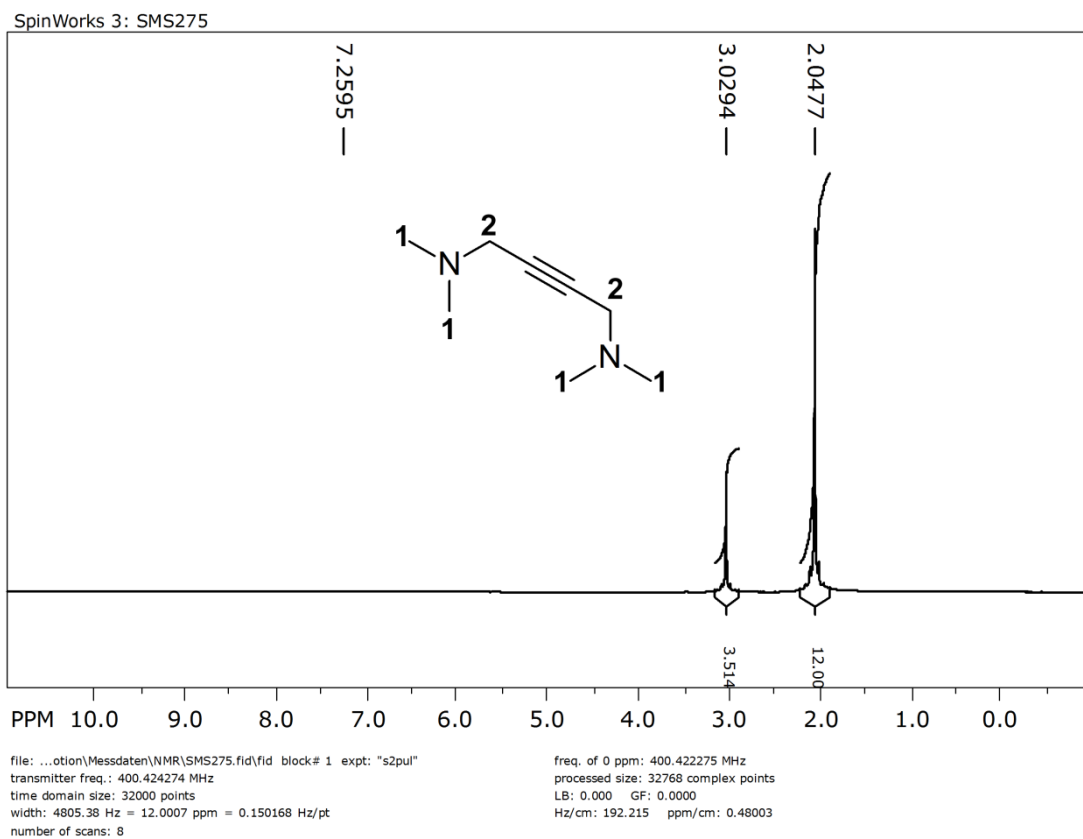


Abbildung A 1: ^1H -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in aufgenommen in CDCl_3 .

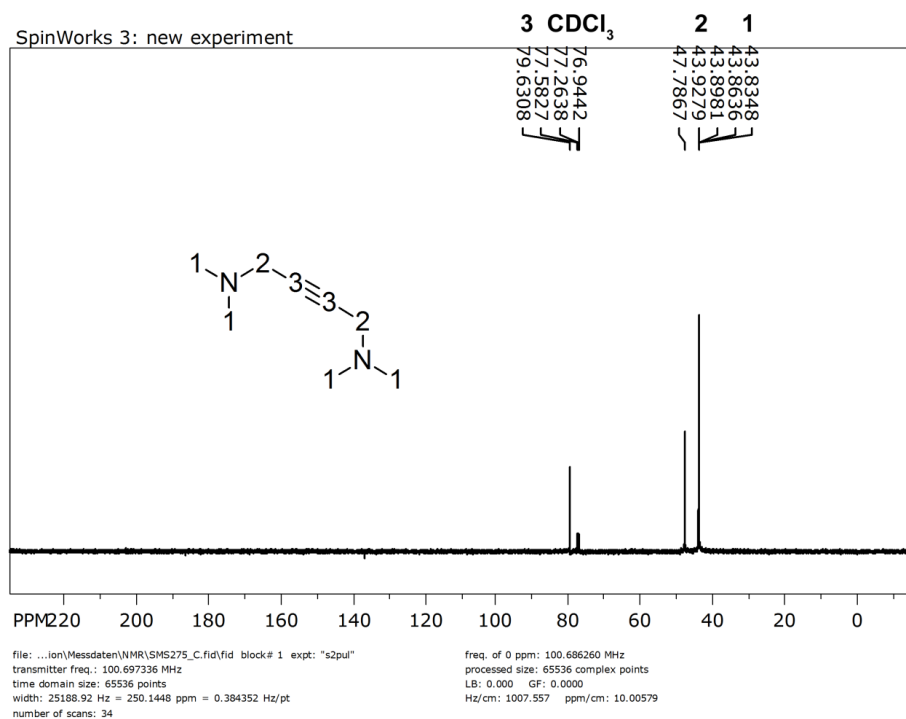


Abbildung A 2: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in gemessen in CDCl_3 .

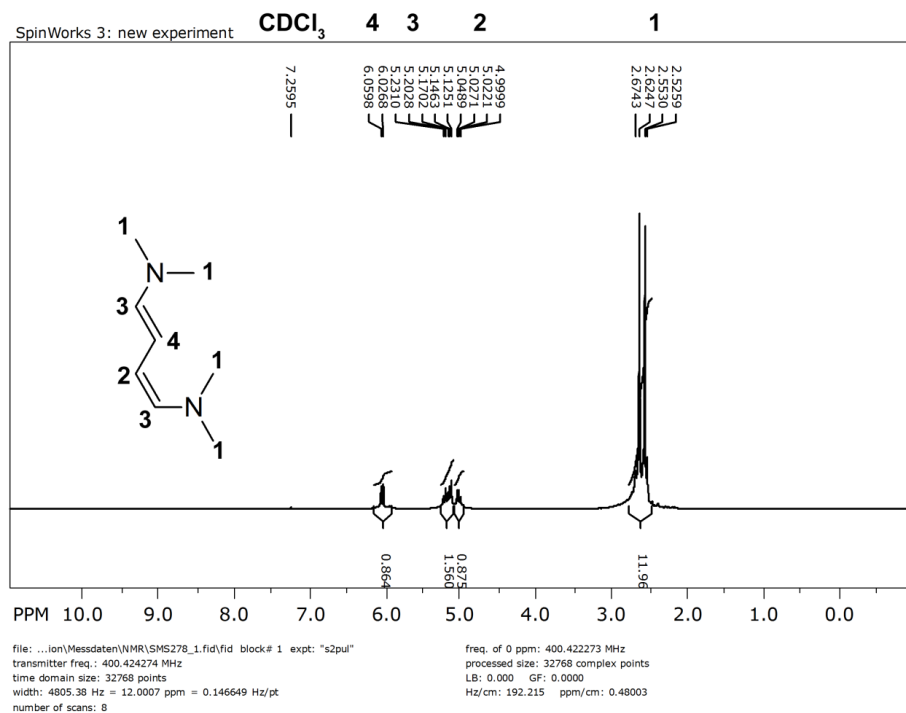


Abbildung A 3: ^1H -NMR-Spektrum von *cis,trans*-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien gemessen in CDCl_3 .

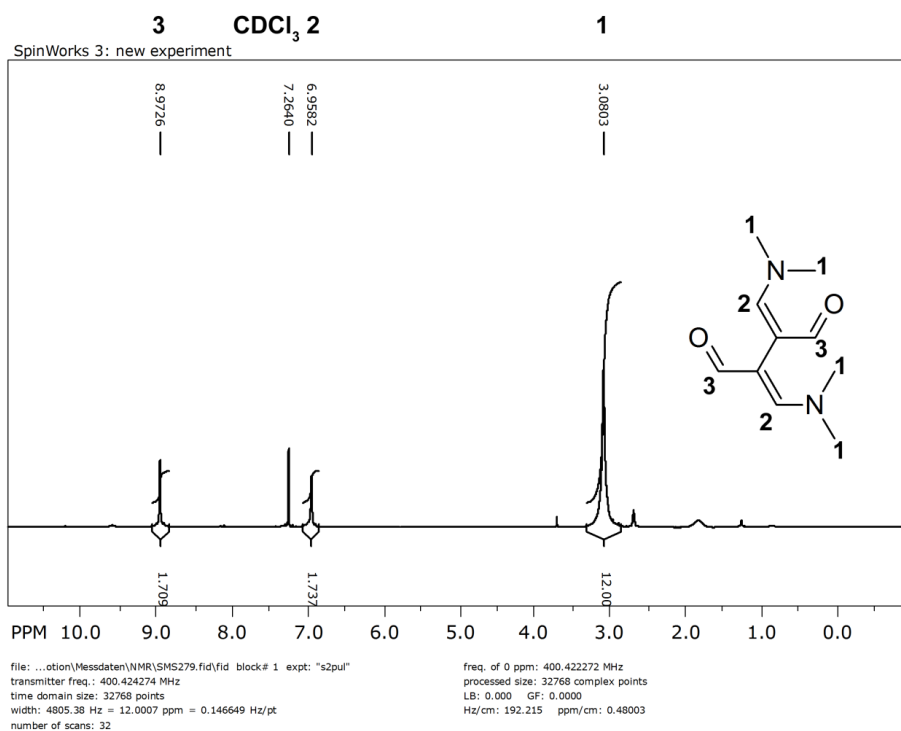


Abbildung A 4: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien gemessen in CDCl_3 . Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet.

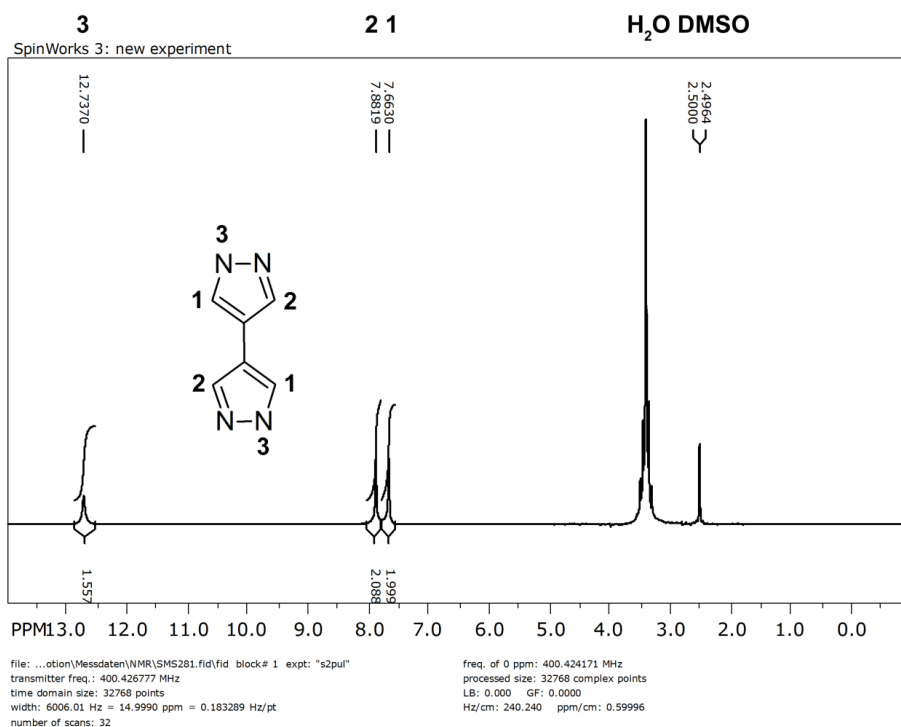


Abbildung A 5: ^1H -NMR-Spektrum von 4,4'-Bipyrazol gemessen in $\text{DMSO}-d_6$.

Tabelle A 1: Solvothermale Reaktionsansätze zur Synthese von Fe-, Ga-, und Mn-CFA-6. MS: Metallsalz; mit Sternchen (*) markierte Ansätze wurden in silanisierten Röhrchen durchgeführt; mit Plus (+) markierte Ansätze wurden mit Impfkristallen versetzt.

Ansatz-Nr.	n (H ₂ BPZ) [mmol]	n (MS) [mmol]	LSM	V [ml]	Additiv	V [ml]	T [°C]	t [d]	Niederschlag
Metallsalz: Fe(acac)₃									
1	0.75	0.1	DMAc	4			130	3	kristallin
2	0.75	0.1	DMAc	4			120	3	amorph
3	0.375	0.05	DMAc	4			120	3	amorph
4	0.375	0.05	n-BuOH	4			120	3	amorph
5	0.375	0.05	NMP	4			120	3	amorph
6	0.75	0.1	DMAc	4			130	3	amorph
7	0.75	0.2	DMAc	4			130	3	amorph
8	0.75	0.3	DMAc	4			130	3	amorph
9	0.2	0.1	DMAc	4			130	3	amorph
10	0.4	0.2	DMAc	4			130	3	kristallin
11	2.4	1.2	DMAc	16	2,6-Lutidin	0.6	130	3	kristallin
12	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	kristallin
13	0.5	0.25	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	große Einkristalle
14	2	1.5	DMAc	12	2,6-Lutidin	1	130	3	große Einkristalle (50 µm)
15	0.4	0.2	DMAc	4	HCOOH	0.2	130	3	amorph
16	0.2	0.1	HCOOH	4			100	3	amorph
17	0.2	0.1	MeCN	4	HCOOH	0.2	100	3	amorph
18	0.2	0.1	H ₂ O	4	HCOOH	0.2	130	3	amorph
19 ⁺	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	sehr große Kristalle
20 ⁺	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	große Kristalle
21 ⁺	0.3	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	sehr große Kristalle
22 ⁺	0.3	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	große Kristalle
23	0.1	0.1	DMAc	4	Hydrazin-hydr.	0.01	130	3	amorph
24	0.2	0.1	DMAc	4	Hydrazin-hydr.	0.01	130	3	amorph

Metallsalz: FeCl ₃ ·6H ₂ O									
25	0.5	0.25	DMAc	4			130	3	amorph
26	0.5	0.25	DMAc	4			120	3	amorph
27	0.15	0.1	DMF	4	TEA	0.1	90	3	amorph
28	0.15	0.1	DMAc	4	TEA	0.1	90	3	amorph
29	0.15	0.1	DMAc	4	TEA	0.1	130	3	amorph
30	0.15	0.1	DMAc	4			90	3	amorph
31	0.15	0.1	DMAc	4			130	3	amorph
32	0.15	0.1	DMAc	4			150	3	amorph
Metallsalz: Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O									
33	0.5	0.25	DMAc	4			130	3	kristallin
34	0.5	0.25	DMAc	4			120	3	amorph
35	0.4	0.2	DMAc	4			140	3	amorph
36	0.4	0.2	DMAc	4			120	3	amorph
37	0.4	0.2	NMP	4			140	3	amorph
Metallsalz: Ga(acac) ₃									
38	0.1	0.1	NMP	2			120	3	amorph
29	0.1	0.1	NMP	2			100	3	amorph
40	0.1	0.1	DMAc	2			120	3	amorph
41	0.1	0.1	DMAc	2			100	3	amorph
42	0.1	0.1	DMF	2			120	3	amorph
43	0.1	0.1	DMF	2			100	3	amorph
44	0.1	0.1	NMF	2			120	3	kristallin
45	0.1	0.1	NMF	2			100	3	amorph/kristallin
46	0.1	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0,1	120	3	amorph/kristallin
47	0.1	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
48	0.2	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0,1	120	3	amorph
49	0.2	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	kristallin
50	0.2	0.2	Wasser	4	NaOH 1M	0,1	130	3	amorph
51	0.2	0.2	ETOH	4	NaOH (1M)	0,1	100	3	amorph
52	0.2	0.2	NMP	4	2,6-Lutidin	0,1	140	3	amorph
53	0.2	0.2	NMF	4			130	3	amorph
54	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
55	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
56	0.1	0.15	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
57	0.2	0.2	NMF	4			130	3	amorph

Metallsalz: Ga(NO₃)₃·xH₂O

58	0.2	0.2	NMF	4	NaOH (1M)	0,1	120	3	amorph
59	0.2	0.2	MeCN	4	NaOH (1M)	0,1	100	3	sehr klein
60	0.2	0.2	DMAc	4	NaOH (1M)	0,1	120	3	amorph
61	0.2	0.2	MeOH	4	NaOH (1M)	0,1	100	3	amorph
62	0.2	0.2	DMF/H ₂ O	4	NaOH (1M)	0,1	120	3	Linker
63	0.2	0.2	MeOH/ H ₂ O	4	NaOH (1M)	0,1	100	3	sehr klein
64	0.1	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
65	0.1	0.2	DMF	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
66	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	kristallines Pulver
67	0.1	0.2	DEF	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
68	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
69	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
70	0.2	0.4	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
71	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
72	0.3	0.3	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,2	130	3	amorph
73	0.4	0.4	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,2	130	3	amorph
74	0.2	0.4	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
75	0.2	0.3	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
76	0.2	0.4	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,2	130	3	amorph
77	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
78	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	Einkristalle (klein)
79	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
80	0.1	0.15	DMAc	4	2,6-Lutidin	0,1	130	3	amorph
81	0.2	0.2	DMAc	4			130	3	amorph
82	0.1	0.15	DMAc	4			130	3	amorph

Metallsalz: Mn(acac)₃

83	0.5	0.25	DMAc	4	2,6-Lutidin		130	3	amorph
84	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
85	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	80	3	amorph
86	0.4	0.2	nBuOH	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
87	0.4	0.2	nBuOH	4	2,6-Lutidin	0.1	80	3	amorph
88	0.4	0.2	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
89	0.4	0.2	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	80	3	amorph
90	0.2	0.2	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	amorph
91	0.2	0.2	DMF	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	amorph
92	0.2	0.2	NMF	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	amorph
93	0.2	0.2	NMP	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	amorph
94	0.05	0.1	MeCN	7,5	2,6 Lutidin	0.1	90	3	amorph
95	0.05	0.05	MeCN	7,5	2,6 Lutidin	0.1	90	3	amorph
96*	0.1	0.1	DMAc	2	2,6 Lutidin	0.1	130	3	amorph
97*	0.2	0.1	DMAc	2	2,6 Lutidin	0.1	130	3	amorph

Metallsalz: Mn(OAc) ₃ ·2H ₂ O									
98	0.375	0.05	DMAc	4			120	3	kristallin
99	0.375	0.05	n-BuOH	4			120	3	amorph
100	0.2	0.1	n-BuOH	4	2,6-Lutidin	0.1	140	3	amorph
101	0.2	0.2	n-BuOH	4	2,6-Lutidin	0.1	140	3	amorph
102	0.4	0.2	DMAc	4			130	3	kristallin
103	1.6	0.8	DMAc	16	2,6-Lutidin	0.1	130	3	Kristallin
104	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
105	0.5	0.25	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
106	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	140	3	amorph
107 ⁺	0.4	0.2	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	140	3	amorph
108 ⁺	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	sehr gute Einkristalle
109	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
110	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	100	3	gute Kristalle
111	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	80	3	gute Kristalle
112	0.4	0.2	nBuOH	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
113	0.4	0.2	nBuOH	4	2,6-Lutidin	0.1	100	3	schöne Kristalle
114	0.4	0.2	nBuOH	4	2,6-Lutidin	0.1	80	3	schöne Kristalle
115	0.4	0.2	DMAc	4			120	3	amorph
116	0.4	0.2	DMAc	4			100	3	amorph
117	0.4	0.2	DMF	4			120	3	amorph
118	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
119	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
120	0.3	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
121	0.4	0.3	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
122	0.5	0.3	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	1	große Einkristalle (70 µm)
123	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
124	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
125	0.1	0.1	MeCN	7,5	2,6 Lutidin	0.1	90	3	amorph
126	0.1	0.05	MeCN	7,5	2,6 Lutidin	0.1	90	3	amorph
127 [*]	0.2	0.1	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	kristallin
128 [*]	0.2	0.15	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	kristallin
129 [*]	0.15	0.1	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	kristallin
130 [*]	0.1	0.1	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	130	3	kristallin
131	0.4	0.2	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.2	130	3	sehr schöne
132	0.4	0.2	DMAc	4			130	3	sehr schöne
133	0.4	0.2	DMAc	4	TEA	0.2	130	3	amorph
134	0.4	0.2	NMF	4			130	3	amorph

Metallsalz: Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O									
135	0.1	0.1	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
136	0.1	0.1	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
137	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
138	0.1	0.1	DMF/H ₂ O	4	2,6-Lutidin	0.1	120	3	amorph
139	0.2	0.1	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
140	0.2	0.1	NMF	2	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
141	0.2	0.1	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	150	3	amorph

Tabelle A 2: Auswahl von solvothermalen Reaktionsansätzen mit weiteren dreiwertigen Metallsalzen. MS: Metallsalz; mit Sternchen (*) markierte Ansätze wurden in silanisier-ten Röhrchen durchgeführt.

Ansatz-Nr.	n (H ₂ BPZ) [mmol]	n (MS) [mmol]	LSM	V [ml]	Additiv	V [ml]	T [°C]	t [d]	Niederschlag
Metallsalz: Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O									
1	0.1	0.1	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	150	3	amorph
2	0.1	0.1	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	150	3	amorph
3	0.0375	0.025	Wasser	2			150		amorph
4	0.0375	0.025	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	150		amorph
5	0.1	0.2	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	100		amorph
6	0.1	0.2	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	100		amorph
7	0.2	0.2	DMF	4	2,6-Lutidin		120		amorph
8	0.2	0.2	Wasser	4	2,6-Lutidin	0.2	120		amorph
9	0.2	0.2	DEF	4	2,6-Lutidin		120		amorph
10	0.2	0.2	NMF	4			120		amorph
11	0.2	0.2	DMF	4	2,6-Lutidin	0.2	120		amorph
12	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.2	120		amorph
13	0.2	0.2	NMP	4	2,6-Lutidin	0.2	120		amorph
14	0.2	0.2	DMF/H ₂ O	4			120		amorph
15	0.1	0.2	DMAc	4			130		amorph
16	0.2	0.2	DMAc	4			130		amorph
17	0.1	0.2	DMAc	2			130		amorph
18	0.2	0.2	DMAc	2			130		amorph
19	0.1	0.2	Wasser	4	NaOH (1M)	0.1	130		amorph
20	0.2	0.2	Wasser	4	NaOH (1M)	0.1	130		amorph
21	0.1	0.2	Wasser	2	NaOH (1M)	0.1	130		amorph
22	0.2	0.2	Wasser	2	NaOH (1M)	0.1	130		amorph

Metallsalz: Cr(acac) ₃								
23	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
24	0.2	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
25	0.4	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
26	0.4	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
27	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
28	0.1	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
29	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
30	0.2	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
31	0.2	0.2	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
32	0.2	0.1	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
33	0.2	0.4	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
34	0.2	0.4	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
35	0.2	0.2	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
36	0.2	0.2	NMF	2	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
37	0.4	0.2	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
38	0.4	0.2	NMF	2	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
39	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	140	amorph
40	0.2	0.2	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	140	amorph
41	0.2	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	140	amorph
42	0.2	0.2	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	140	amorph
43	0.1	0.1	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	150	amorph
44	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	150	amorph
45	0.1	0.1	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	150	amorph
46	0.05	0.05	MeCN	7,5	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
47	0.075	0.2	DMF	4			150	amorph
48	0.075	0.2	DMAc	4			150	amorph
49	0.075	0.2	NMP	4			150	amorph
50	0.075	0.2	NMF	4			150	kristallin
51	0.075	0.2	DMF/H ₂ O	4			130	kristallin
52	0.075	0.2	EtOH	4			90	kleine Kristalle
53	0.1	0.1	DMAc	2			150	kein Nd
54	0.1	0.1	NMP	2			170	kein Nd
55	0.1	0.1	NMF	2			170	kein Nd
56	0.1	0.1	DMF	2			150	kein Nd
57	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
58	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
59	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd
60	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kein Nd

Metallsalz: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$								
61	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
62	0.2	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
63	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
64	0.2	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	137	amorph
65	0.075	0.1	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	amorph
66	0.075	0.1	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
67	0.075	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	amorph
68	0.075	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
69	0.075	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	amorph
70	0.075	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
71	0.075	0.1	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	130	amorph
72	0.075	0.1	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
73	0.075	0.1	EtOH	4	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
74	0.075	0.1	MeOH	4	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
75	0.075	0.1	DMF/H ₂ O	4	2,6-Lutidin	0.1	130	amorph
76	0.075	0.1	DMF/H ₂ O	4	2,6-Lutidin	0.1	90	amorph
77	0.075	0.1	DEF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	kleine Krystalle
78	0.075	0.1	DEF	4	2,6-Lutidin	0.1	90	kleine Krystalle
79	0.1	0.1	DMAc	2			150	kein Nd
80	0.1	0.1	NMP	2			170	kein Nd
81	0.1	0.1	NMF	2			170	kein Nd
82	0.1	0.1	DMF	2			150	kein Nd
83	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	
84	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	
85	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	
86	0.2	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	
87	0.1	0.1	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	150	amorph
88	0.1	0.1	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	150	amorph
89	0.1	0.1	NMF	2	2,6-Lutidin	0.1	150	amorph
90	0.0375	0.0375	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	150	
91	0.0375	0.0375	Wasser	2			150	
92	0.1	0.2	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	100	amorph
93	0.1	0.2	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	100	amorph
94	0.1	0.2	DMAc	4			130	amorph
95	0.2	0.2	DMAc	4			130	amorph
96	0.1	0.2	DMAc	2			130	amorph
97	0.2	0.2	DMAc	2			130	amorph

Metallsalz: [CrCl ₃ (THF) ₃]									
98	0.1	0.1	DMAc	4			120		kein Nd
99	0.1	0.1	DMF	4			120		kein Nd
100	0.1	0.1	DMF	4			90		kein Nd
101	0.1	0.1	THF	4			60		kein Nd
102	0.1	0.2	DMAc	4			120		kein Nd
103	0.1	0.2	DMF	4			120		kein Nd
104	0.1	0.2	DMF	4			90		Amorpher Nd
105	0.1	0.2	THF	4			60		kein Nd
106	0.2	0.1	DMAc	4			120		kein Nd
107	0.2	0.1	DMF	4			120		kein Nd
108	0.2	0.1	DMF	4			90		kein Nd
109	0.2	0.1	THF	4			60		kein Nd
110	0.2	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.05	137		amorph
111	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.05	137		amorph
112	0.1	0.1	DMF	4			137		amorph
113	0.1	0.1	DMF	4	2,6-Lutidin	0.05	137		amorph
114	0.1	0.1	NMF	4			137		amorph
115	0.2	0.1	NMF	4	2,6-Lutidin	0.05	137		amorph
116	0.1	0.1	DEF	4			137		amorph
117	0.2	0.1	DEF	4	2,6-Lutidin	0.05	137		amorph
118	0.1	0.2	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.025	137		amorph
119	0.1	0.2	DMF	4	2,6-Lutidin	0.025	137		amorph
120	0.1	0.2	NMF	4	2,6-Lutidin	0.025	137		amorph
121	0.1	0.2	DEF	4	2,6-Lutidin	0.025	137		amorph
122	0.1	0.1	NMP	4			137		amorph
123	0.2	0.1	NMP	4	2,6-Lutidin	0.05	137		amorph
124	0.1	0.2	NMP	4	2,6-Lutidin	0.025	137		amorph
125	0.1	0.2	DMAc	4			130		amorph
126	0.2	0.2	DMAc	4			130		amorph
127	0.1	0.2	DMAc	2			130		amorph
128	0.2	0.2	DMAc	2			130		amorph

Metallsalz: Co(acac) ₃								
129	0.4	0.2	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	140	Co(BPZ)
130	0.4	0.2	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	120	Co(BPZ)
131	0.4	0.2	NMP	4	2,6 Lutidin	0.1	120	amorph
132	0.1	0.1	MeCN	4	HCl (1M)	0.3	90	amorph
133	0.1	0.1	MeOH	4	HCl (1M)	0.3	90	amorph
134	0.1	0.1	DMAc	4	HCl (1M)	0.3	130	amorph
135	0.1	0.1	NMP	4	HCl (1M)	0.3	130	amorph
136	0.2	0.2	MeCN	4	HCl (1M)	0.6	90	amorph
137	0.2	0.1	MeCN	4	HCl (1M)	0.3	90	amorph
138	0.1	0.2	MeCN	4	HCl (1M)	0.6	90	amorph
139	0.2	0.2	MeCN	4	HCl (1M)	0.6	90	amorph
140	0.2	0.2	nBuOH	4	HCl (1M)	0.1	130	amorph
141	0.2	0.1	nBuOH	4	HCl (1M)	0.1	130	amorph
142	0.2	0.2	NMP	4	HCl (1M)	0.1	130	amorph
143	0.2	0.1	NMP	4	HCl (1M)	0.1	130	amorph
144	0.2	0.2	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	130	Co(BPZ)
145	0.2	0.2	DMF	4	2,6 Lutidin	0.1	130	Co(BPZ)
146	0.2	0.2	NMF	4	2,6 Lutidin	0.1	130	Co(BPZ)
147	0.2	0.2	NMP	4	2,6 Lutidin	0.1	130	amorph
148	0.05	0.1	MeCN	7,5	2,6 Lutidin	0.1	90	amorph
149	0.05	0.05	MeCN	7,5	2,6 Lutidin	0.1	90	amorph
150	0.1	0.1	DMAc	4			105	Co(BPZ)
152	0.4	0.2	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	140	Co(BPZ)
153	0.4	0.2	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	120	Co(BPZ)
Metallsalz: [CoCl ₃ (NH ₃) ₃]								
154	0.1	0.1	MeCN	4	2,6 Lutidin	0.1	90	amorph
155	0.1	0.1	MeOH	4	2,6 Lutidin	0.1	90	amorph
156	0.1	0.1	DMAc	4	2,6 Lutidin	0.1	130	amorph
157	0.1	0.1	NMP	4	2,6 Lutidin	0.1	130	amorph

Metallsalz: RuCl₃·xH₂O								
158	0,1	0,1	DMSO	2	2,6 Lutidin	0,1	130	amorph
159	0,1	0,1	DMF	4	2,6 Lutidin	0,1	130	amorph
160	0,1	0,1	DMAc	2	2,6 Lutidin	0,1	130	amorph
161	0,1	0,1	NMF	2	2,6 Lutidin	0,1	130	amorph
162	0,1	0,1	DMAc	2	2,6 Lutidin	0,1	130	amorph
163	0,2	0,05	DMAc	2	2,6 Lutidin	0,1	130	amorph
164	0,1	0,05	DMAc	2	2,6 Lutidin	0,1	130	amorph
165	0,1	0,2	DMSO	1	2,6 Lutidin	0,1	130	kein Nd
166	0,2	0,1	DMSO	1			130	kein Nd
167*	0,1	0,1	DMAc	2	2,6 Lutidin	0,1	130	kein Nd
168*	0,1	0,1	DMF	4			130	kein Nd
169*	0,1	0,1	DEF	2			130	kein Nd
170*	0,1	0,1	NMF	2			130	kein Nd
171	0,0375	0,05	Wasser	2			150	amorph
172	0,0375	0,05	Wasser	2			130	amorph
173	0,0375	0,05	Wasser	2	NaOH (1M)	0,1	130	amorph
Metallsalz: [RuCl₂(DMSO)₄]								
174	0,0375	0,04	DMAc	2	2,6 Lutidin	0,1	100	kein Nd
175	0,0375	0,04	DMF	2	2,6 Lutidin	0,1	100	kein Nd

Tabelle A 3: Ausgewählte Reaktionsansätze mit der Synthesemikrowelle. MS: Metallsalz; P: Leistung.

Ansatz-Nr.	n (H ₂ BPZ) [mmol]	n (MS) [mmol]	LSM	V [ml]	Additiv	V [ml]	T [°C]	P [W]	t [min]	Niederschlag
Metallsalz: Mangan(III)-acetat-Dihydrat										
1	0.2	0.1	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	130	200	15	amorph
2	0.2	0.15	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	130	200	15	amorph
Metallsalz: Ga(acac)₃										
3	0.2	0.1	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	130	200	15	amorph
4	0.2	0.2	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	130	200	15	amorph
5	0.1	0.1	EtOH	2	2,6-Lutidin	0.1	120	200	120	amorph
6	0.1	0.1	MeOH	2	2,6-Lutidin	0.1	100	200	120	amorph
7	0.1	0.1	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	140	200	120	amorph
8	0.1	0.1	NMF	2	2,6-Lutidin	0.1	140	200	120	amorph
9	0.1	0.1	NMP	2	2,6-Lutidin	0.1	140	200	120	amorph
10	0.1	0.1	DMAc	2	2,6-Lutidin	0.1	150	200	120	amorph
Metallsalz: Cr(NO₃)₃·9H₂O										
11	0.0375	0.025	H ₂ O	2			200	100	10	amorph
12	0.0375	0.025	DMF	2			200	200	10	amorph
13	0.0375	0.025	H ₂ O	1			160	100	10	amorph
14	0.0375	0.0375	H ₂ O	1			200	80	10	amorph
15	0.075	0.025	H ₂ O	1			200	80	10	amorph
16	0.0375	0.0375	H ₂ O	1			180	100	20	amorph
17	0.0375	0.0375	H ₂ O	1	2,6-Lutidin	0.05	160	100	20	amorph
18	0.019	0.0125	H ₂ O	1	2,6-Lutidin		200	80	3	amorph
19	0.0375	0.075	H ₂ O	1			160	100	20	amorph
20	0.075	0.025	H ₂ O	1			190	80	30	amorph
Metallsalz: Cr(acac)₃										
21	0.0375	0.0375	DMF	1	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph
22	0.0375	0.075	DMF	1	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph
23	0.0375	0.1125	DMF	1	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph
24	0.0375	0.15	DMF	1	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph

Metallsalz: CrCl ₃ ·6H ₂ O										
25	0.0375	0.0375	DMF	1	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph
26	0.0375	0.075	DMF	1	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph
27	0.0375	0.15	DMF	1	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph
28	0.075	0.0375	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	130	50	10	amorph
29	0.0375	0.0375	Wasser	2			160	100	10	amorph
30	0.0375	0.0375	DMF	2			200	200	10	amorph
Metallsalz: RuCl ₃ ·xH ₂ O										
31	0.1	0.2	DMSO	1	2,6 Lutidin	0,1	200	200	10	amorph
32	0.2	0.1	DMSO	1			200	200	10	amorph
33	0.0375	0.05	H ₂ O	1			160	100	10	amorph/kristallin
34	0.0375	0.05	DMF	1			200	200	10	amorph
35	0.0375	0.05	H ₂ O	1	2,6 Lutidin	0,5	160	100	10	amorph
36	0.1	0.05	H ₂ O	1			160	150	10	amorph
37	0.1	0.05	H ₂ O	1			160	80	10	amorph
38	0.1	0.05	H ₂ O	1	NaOH (1M)	0,2	160	80	10	amorph

Tabelle A 4: Ausgewählte Reaktionsansätze zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{BPZ})]$ mit unterschiedlichen Metallsalzen und variablen Reaktionsparametern. Alle Ansätze wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Ansatz-Nr.	n (H_2BPZ) [mmol]	n (FeOTf_2) [mmol]	LSM	V [ml]	Additiv	V [ml]	T [°C]	t [d]	Niederschlag
1	0.1	0.1	DMAc	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
2	0.1	0.1	NMP	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
3	0.1	0.1	DMF	2			120	4	amorph
4	0.1	0.1	DMF	2	2,6-Lutidin	0.1	120	4	amorph
5	0.1	0.1	DMF	2	TEA	0.1	130	3	amorph
6	0.1	0.1	DMF	4	2,6-Lutidin	0.1	130	3	amorph
7	0.1	0.1	DMF	4			120	3	amorph
8	0.1	0.1	DMF	4			130	3	amorph

Ansätze mit Synthesebedingungen nach Long <i>et al.</i> ^[38]								
		V (FeCl ₂ -Lsg.) 1M in MeOH [ml]						
9	0.2	0.2	DMF	1.8			120	amorph
10	0.2	0.2	DMF	1.8	2,6-Lutidin	0.1	120	amorph
11	0.1	0.15	DMF	1.8			120	amorph
12	0.1	0.15	DMF	1.8	2,6-Lutidin	0.1	120	amorph/kristallin
13	0.2	0.15	DMF	1.8			120	amorph
14	0.2	0.15	DMF	1.8	2,6-Lutidin	0.1	120	amorph/kristallin
15	0.2	0.2	DMF	1.8			120	amorph
16	0.1	0.15	DMF	1.9	2,6-Lutidin	0.1	120	sehr gute Einkristalle
17	0.1	0.1	DMF	1			130	amorph
18	0.1	0.1	DMF	1.8	2,6-Lutidin	0.1	130	amorph
19	0.2	0.2	DMF	1.8			120	amorph
20	0.2	0,3	DMF	1.8			120	CFA-6
21	0.1	0.15	DMF	1.8	2,6-Lutidin	0.1	120	amorph
22	0.1	0.15	DMF	1.8	TEA	0.1	120	amorph

Tabelle A 5: Ausgewählte Reaktionsansätze zur Synthese von CFA-10-as.

Ansatz-Nr.	n (H ₂ BPZ) [mmol]	n (Fe ₃) [mmol]	LSM	V [ml]	Additiv	V [ml]	T [°C]	t [d]	Niederschlag
1	0.1	0.05	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	Kristalle
2	0.2	0.05	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	große Einkristalle
3	0.2	0.025	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	Kristalle
4	0.2	0.05	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	gute Kristalle
5	0.2	0.05	NMP	2	HCOOH	0.2	130	3	amorph
6	0.15	0.05	NMP	2	HCOOH	0.2	130	3	amorph
7	0.1	0.05	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	Kristalle
8	0.1	0.05	NMP	2	HCOOH	0.2	130	3	Kristalle
9	0.15	0.05	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	Kristalle
10	0.15	0.05	NMP	2	HCOOH	0.2	130	3	Kristalle
11	0.2	0.05	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	sehr gute Kristalle
12	0.4	0.1	NMP	2	HCOOH	0.4	130	3	amorph
13	0.4	0.1	NMP	2	HCOOH	0.2	130	3	sehr gute Kristalle
14	2	0.5	NMP	20	HCOOH	4	130	3	sehr gute Kristalle

Tabelle A 6: Ausgewählte *Reaktionsansätze zur Synthese von CFA-11-as. Fe₃: [Fe₃(H₂O)₃(μ₃-O)(OOCCH₃)₆]; LSM: Lösungsmittel; t: Reaktionszeit; Reaktionstemperatur für alle Ansätze: 130 °C.*

Ansatz-Nr.	n (H ₂ BPZ) [mmol]	n (Fe ₃) [mmol]	LSM	V [ml]	Additiv	V [ml]	t [d]	Niederschlag
1	0.05	0.025	DMF	2	HOAc	0.4	3	kristallin
2	0.05	0.025	DMAc	2	HOAc	0.4	3	kristallin
3	0.05	0.025	NMP	2	HOAc	0.4	3	kristallin
4	0.1	0.025	DMF	2	HOAc	0.4	3	kristallin
5	0.1	0.025	DMAc	2	HOAc	0.4	0.5	kristallin
6	0.1	0.025	NMP	2	HOAc	0.4	0.5	kristallin
7	0.05	0.025	DMF	2	HOAc	0.4	0.5	kristallin
8	0.15	0.025	NMP	2	HOAc	0.4	0.5	kristallin
9	0.1	0.025	NMP	4	HOAc	0.4	4	kristallin
10	0.1	0.025	NMP	2	HOAc	0.4	4	kristallin
11	0.2	0.05	NMP	2	HOAc	0.4	4	kristallin
12	0.1	0.05	NMP	2	HOAc	0.4	4	kristallin
13	0.2	0.025	NMP	2	HOAc	0.4	4	kristallin
14	0.2	0.025	DMF	2	HOAc	0.4	4	kristallin
15	0.2	0.05	DMF	2	HOAc	0.4	4	kristallin
16	0.1	0.05	DMF	2	HOAc	0.4	3	kristallin
17	0.2	0.025	DMF	2	HOAc	0.4	3	kristallin
18	0.1	0.025	NMP	2	2,6-Lutidin	0.1	3	amorph
19	0.2	0.05	NMP	2	2,6-Lutidin	0.1	3	amorph
20	0.1	0.05	NMP	2	2,6-Lutidin	0.1	3	amorph
21	0.2	0.025	NMP	2	2,6-Lutidin	0.1	3	amorph
22	0.1	0.025	DMF	2	HOAc	0.4	3	kristallin
23	0.1	0.05	DMF	2	HOAc	0.4	3	kristallin
24	0.2	0.05	NMP	2	HOAc	0.4	3	kristallin
25	0.05	0.025	NMP	2	HOAc	0.4	3	kristallin
26	0.1	0.05	NMP	4	HOAc	0.8	3	große Kristalle (800 μm)
27	0.05	0.025	NMP	2	HOAc	0.2	3	kristallin
28	0.1	0.05	NMP	2	HOAc	0.4	3	kristallin
29	0.075	0.025	NMP	2	HOAc	0.4	3	amorph
30	0.075	0.025	NMP	2	HOAc	0.2	3	amorph
31	0.15	0.05	NMP	4	HOAc	0.4	3	kristallin
32	0.15	0.05	NMP	2	HOAc	0.2	3	amorph
33	0.2	0.1	NMP	4	HOAc	0.8	3	amorph
34	0.2	0.1	NMP	4	HOAc	0.4	3	kristallin
35	1	0.5	NMP	20	HOAc	4	3	große Kristalle (1-3 mm)

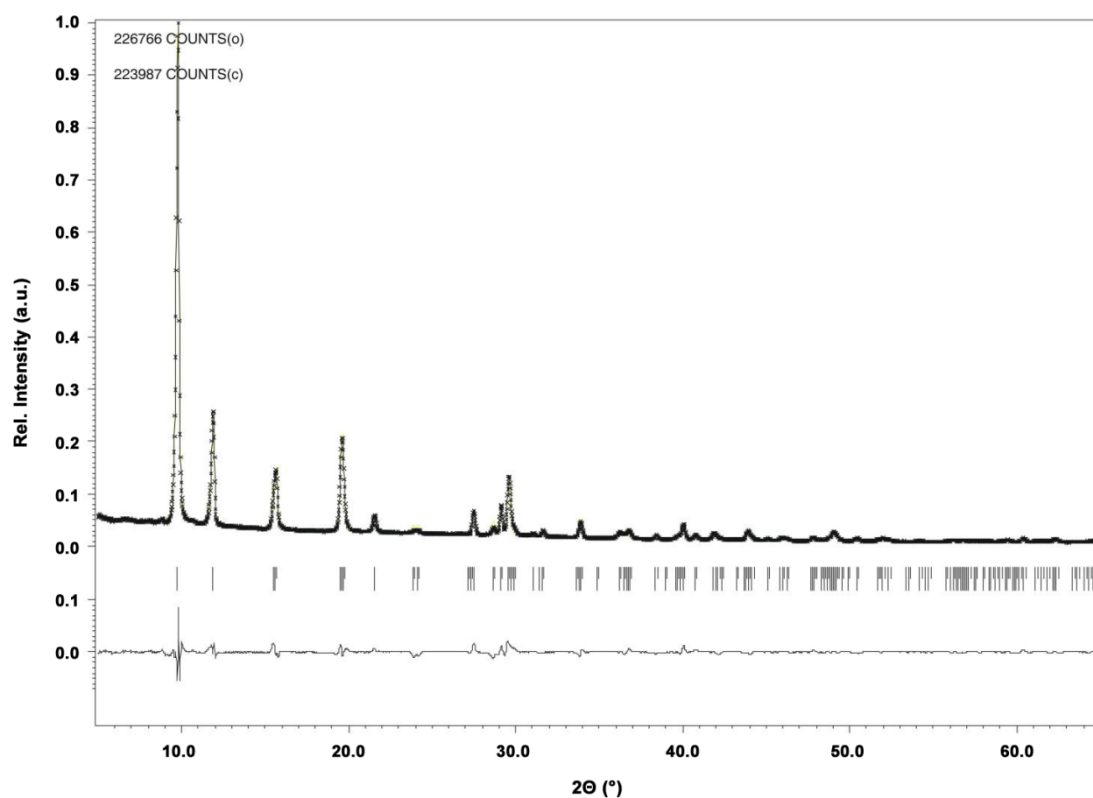


Abbildung A 6: Rietveldverfeinerung von Ga-CFA-6. Oben: PXRD der Probe von Ga-CFA-6. Mitte: Berechnete Reflexlagen des verwendeten Strukturmodells. Unten: Differenz der gemessenen Reflexintensitäten der Probe und der berechneten des Modells.

Tabelle A 7: Kristallographische und experimentelle Daten der Kristallstrukturbestimmung von Ga-, Fe-, und Mn-CFA-6.^[107]

	Ga-CFA-6	Fe-CFA-6	Mn-CFA-6
Summenformel	Ga ₄ N ₄ C ₆ OH ₅ ·2H ₂ O	Fe ₄ N ₄ C ₆ OH ₅ ·0.6 C ₄ H ₉ NO	Mn ₄ N ₄ C ₆ OH ₅ ·1.35 C ₄ H ₉ NO
Molmasse (g mol ⁻¹)	254.89	257.26	321.69
Temperatur (K)	293(2)	100(2) K	100(2)
Diffraktometer	Seifert XRD 3003 TT	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
XRPD: 2θ-Bereich/°, Messintervall/°; SCXRD: θ-Bereich/°	5-90, 0.02	2.74 - 26.38	2.769 - 19.983
Röntgenquelle, Wellenlänge (Å)	CuKα, λ = 1.54178	MoKα, λ = 0.71073	MoKα, λ = 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoclinic
Raumgruppe	<i>Imma</i> (no. 74)	<i>Imma</i> (no. 74)	<i>C2/m</i> (no. 14)
<i>a</i> (Å)	14.8281(16)	14.8424(19)	12.911(3)
<i>b</i> (Å)	6.4872(5)	6.6238(9)	14.712(3)
<i>c</i> (Å)	11.3503(12)	11.7467(18)	6.6415(13)
β (°)	90	90	115.41(3)
<i>V</i> (Å ³)	1091.82(19)	1154.9(3)	1139.5(5)
<i>Z</i> , berechnete Dichte (g cm ⁻³)	4, 1.5501	4, 1.484	4, 1.875
gemessene Reflexe	3000	4549	1808
unabhängige Reflexe	123	670	510
<i>R</i> _p	6.04	-	-
<i>R</i> _{wp}	8.51	-	-
Vollständigkeit (%)	-	99.3	-
<i>h,k,l</i> Bereiche	-	16 ≤ <i>h</i> ≤ 18; -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8; -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14; 0 ≤ <i>l</i> ≤ 6
<i>R</i> _{int}	-	0.1086	0.16
<i>R</i> _I (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^a	-	0.0475	12.69
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^b	-	0.1165	34.06
GooF	-	1.040	1.114
Daten/ Einschränkungen/ Parameter	-	670/0/33	510/29/60
Größte Differenz e ⁻ -Dichte Maximum und Minimum (Å ⁻³)	-	0.599 und -0.592	1.674 and -0.719

^a*R*_I = Σ||*F*_o| - |*F*_c|| / Σ|*F*_o|; ^b*wR*₂ = Σ[*w*(*F*_o² - *F*_c²)²] / Σ[*w*(*F*_o²)²]^{1/2}.

Tabelle A 8: Berechnungsparameter für die BVS.^[310]

Metallzentrum	Ligandenatom	R_0 [Å]	b
Mn^{II}	O^{2-}	1.849	0.37
Mn^{II}	N^{3-}	1.765	0.37
Mn^{III}	O^{2-}	1.732	0.37
Mn^{III}	N^{3-}	1.837	0.37
Mn^{IV}	O^{2-}	1.822	0.37
Mn^{IV}	N^{3-}	1.750	0.37

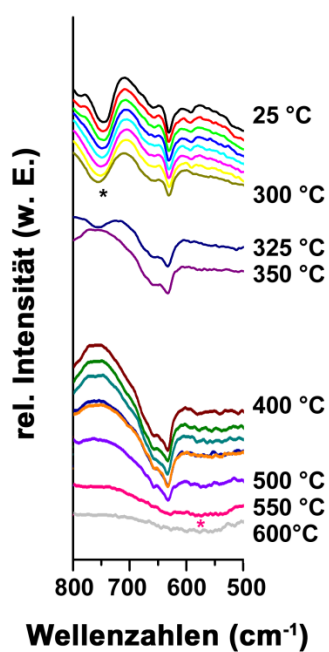


Abbildung A 7: Ausschnitt aus den VT-Infrarotspektren von Fe-CFA-6. Mit Sternchen markiert sind die verschwindende Bande (Fe-OH) bei 745 cm^{-1} und die entstehende Bande (Fe-O) bei 580 cm^{-1} .

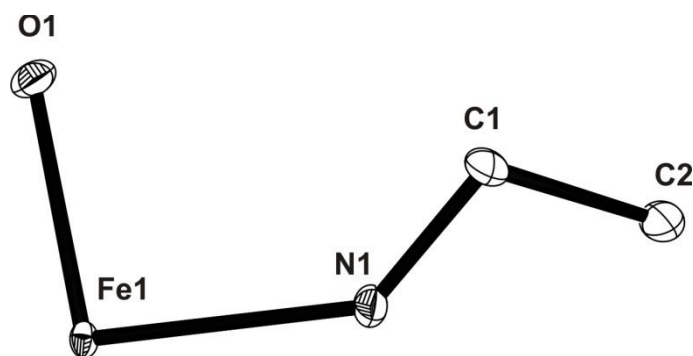


Abbildung A 8: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von CFA-6 ohne Wasserstoffatome.

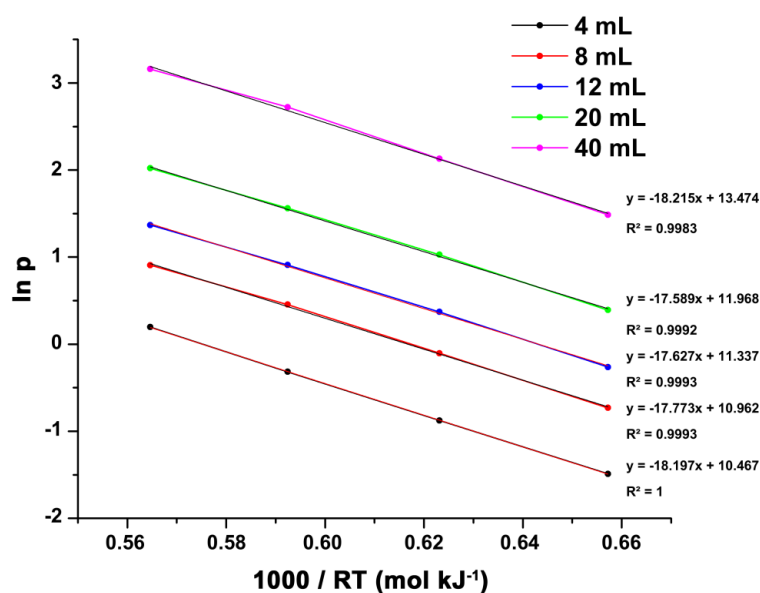


Abbildung A 9: Auswertung der CO-Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6. Aus den Steigungen der linearen Regressionen ergibt sich für die isostere Adsorptionswärme ein Wert von ca. $-17.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

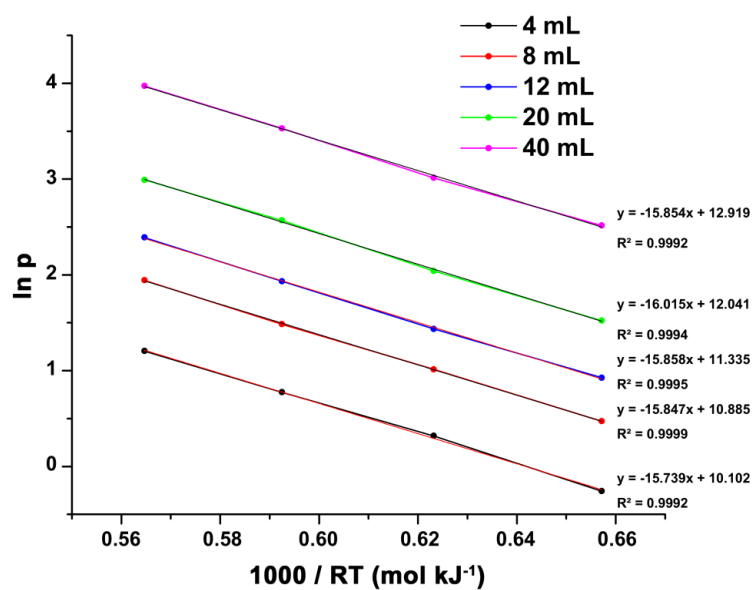


Abbildung A 10: Auswertung der O_2 -Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6. Aus den Steigungen der linearen Regressionen ergibt sich für die isostere Adsorptionswärme ein Wert von ca. $-15.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

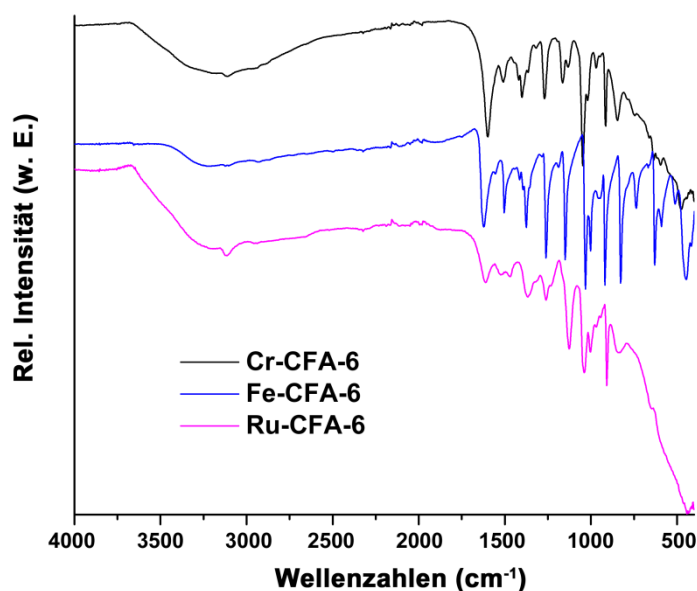


Abbildung A 11: Infrarotspektren der Niederschläge von Cr-CFA-6 und Ru-CFA-6 im Vergleich mit Fe-CFA-6.

Tabelle A 9: Kristallographische und experimentelle Daten der Kristallstrukturbestimmung von CFA-10-as und CFA-10.

Verbindung	CFA10-as	CFA-10
Summenformel	FeC ₈ H ₈ N ₄ O ₄	C ₆ H ₄ N ₄ Fe
Formel	[Fe(C ₆ N ₄ H ₆)(HCOO) ₂]	[Fe(C ₆ N ₄ H ₄)]
<i>M</i> /g mol ⁻¹	280.03	187.98
<i>T</i> /K	297(2)	100(2)
Wellenlänge/Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ /c (Nr. 14)	<i>P</i> ₄ /mmc (Nr. 131)
<i>a</i> /Å	10.1774(3)	9.205(2)
<i>b</i> /Å	8.5091(3)	9.205(2)
<i>c</i> /Å	6.5474(2)	7.2374(19)
<i>β</i> /°	106.2450(10)	90
<i>V</i> /Å ³	544.37(3)	613.3(4)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.708	1.018
<i>μ</i> /mm ⁻¹	1.394	1.187
<i>F</i> (000)	284	188
<i>h,k,l</i> Bereiche	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
<i>θ</i> Bereich/°	3.18 - 42.20	2.21 - 25.13
gemessene Reflexe	25123	7769
unabhängige Reflexe	3853	338
<i>R</i> (int)	0.0417	0.1234
GooF	1.050	1.709
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	0.0343	0.1431
<i>wR</i> ₂ (all data) ^b	0.0850	0.3898
Größte Differenz e ⁻ -Dichte Maximum und Minimum (Å ⁻³)	0.826 und -0.329	1.617 und -0.860

^a*R*₁ = Σ||*F*₀| - |*F*_c||/Σ|*F*₀|; ^b*wR*₂ = Σ[*w*(*F*₀² - *F*_c²)²]/Σ[*w*(*F*₀²)²]^{1/2}.

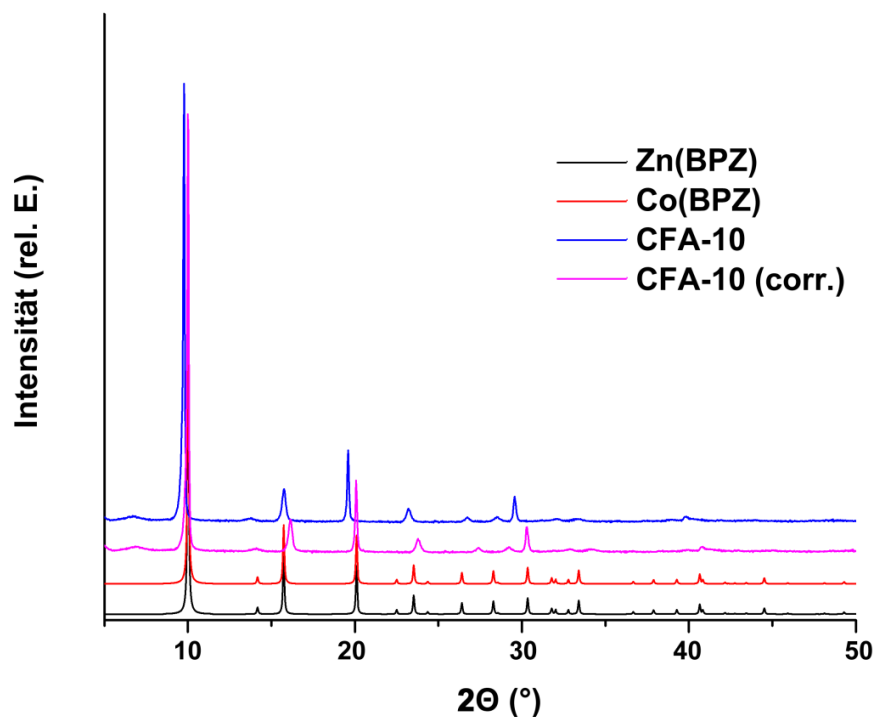


Abbildung A 12: Vergleich der aus den veröffentlichten Kristallstrukturen, simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme von $[\text{Zn}(\text{BPZ})]$ (schwarz) und $[\text{Co}(\text{BPZ})]$ (rot)^[108] und CFA-10 (blau).

Tabelle A 10: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von $P2_1/c$ zu $P4_2/mmc$. Von den 73 Transformationen wurden nur die Transformationen mit 4 Schritten ausgewählt.

N	Transformationsweg [Indizes]	Transformationsweg der Raumgruppen in der Hermann-Mauguin-Schreibweise	Untergrup- pentrans- formationen
2	131 066 049 053 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > Cccm > Pccm > Pmna > P2_1/c$	4
9	131 066 049 054 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > Cccm > Pccm > Pcca > P2_1/c$	4
13	131 134 067 057 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/nm > Cmme > Pbcm > P2_1/c$	4
16	131 132 065 055 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/mcm > Cmmm > Pbam > P2_1/c$	4
17	131 066 053 053 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > Cccm > Pmna > Pmna > P2_1/c$	4
19	131 134 067 054 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/nm > Cmme > Pcca > P2_1/c$	4
28	131 066 053 052 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > Cccm > Pmna > Pnna > P2_1/c$	4
31	131 138 067 054 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/nm > Cmme > Pcca > P2_1/c$	4
54	131 138 067 057 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/nm > Cmme > Pbcm > P2_1/c$	4
65	131 136 065 053 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/mnm > Cmmm > Pmna > P2_1/c$	4
66	131 136 065 055 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/mnm > Cmmm > Pbam > P2_1/c$	4
72	131 132 065 053 014 [2 2 2 2]	$P4_2/mmc > P4_2/mcm > Cmmm > Pmna > P2_1/c$	4

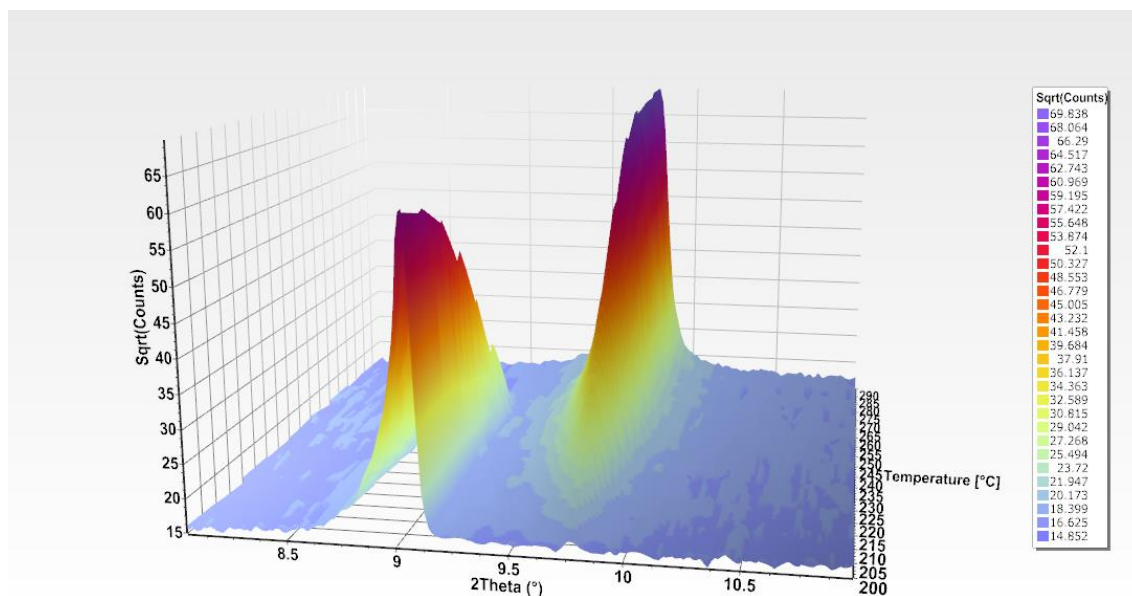


Abbildung A 13: VT-XRD während der Umwandlung von CFA-10-as zu CFA-10 im Bereich zwischen 8° und 11° . Der (100)-Reflex von CFA-10-as bei 9.08° verschwindet langsam, während der (100)-Reflex von CFA-10 bei 9.6° zeitgleich ohne eine amorphe Zwischenstufe entsteht. Abbildung aus ^[291].

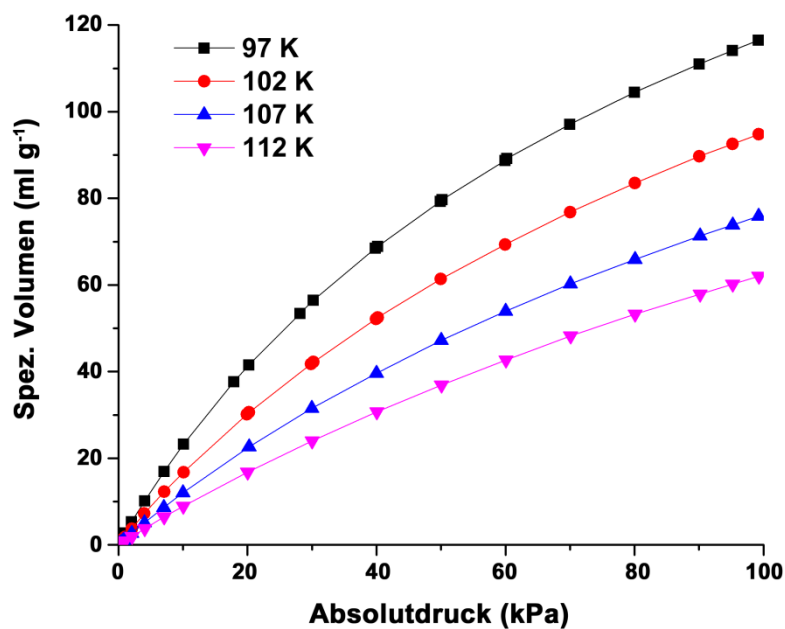


Abbildung A 14: Sorptionsisothermen von CFA-10 mit Wasserstoff bei Temperaturen von 97, 102, 107 und 112 K.

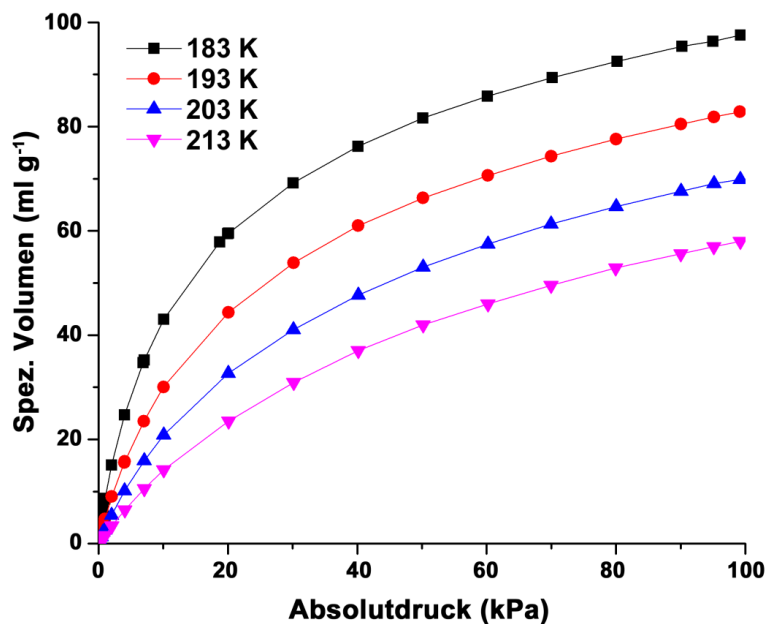


Abbildung A 15: Sorptionsisothermen von CFA-10 mit Kohlenstoffmonoxid bei Temperaturen von 183, 193, 203 und 213 K.

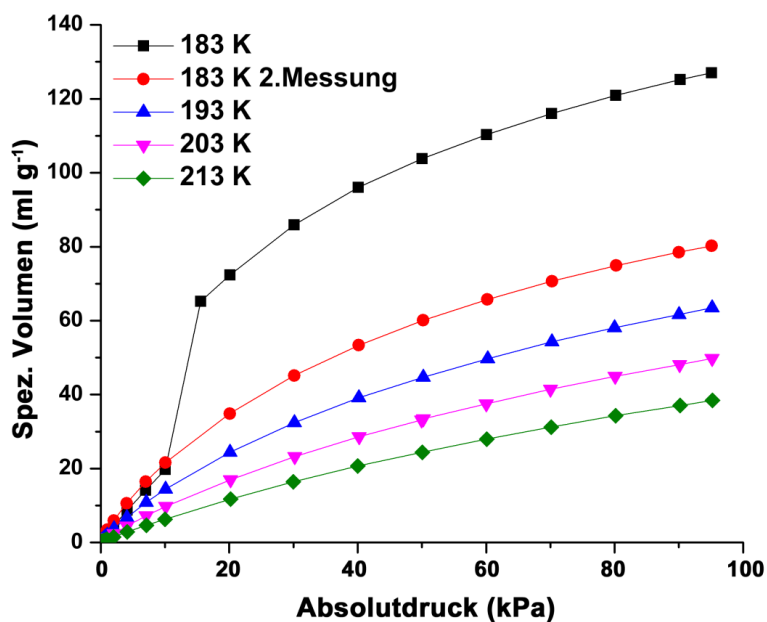


Abbildung A 16: Sorptions-Isotherme von CFA-10 mit Sauerstoff bei 183, 193, 203, und 213 K. Die Messung wurde wiederholt, da ein sprunghafter Anstieg des adsorbierten Volumens auf eine Reaktion der Verbindung mit Sauerstoff hindeutet. Durch die abgebildeten Sorptionsisothermen kann belegt werden, dass die Reaktion von CFA-10 mit Sauerstoff nicht reproduzierbar abläuft, da der Sprung bei einem deutlich niedrigeren partialdruck stattfindet.

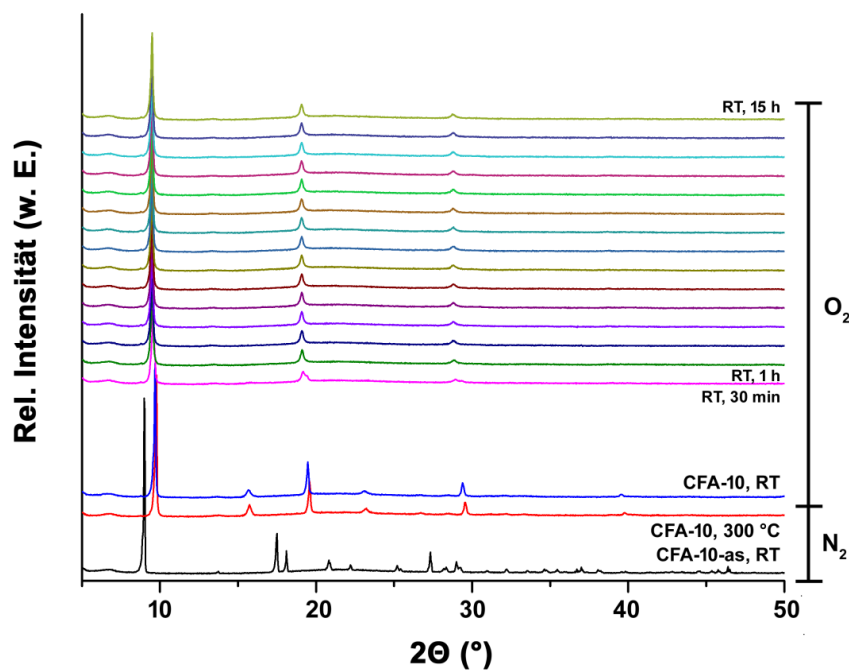


Abbildung A 17: Untersuchung der Oxidation von CFA-10 mittels VT-XRD. Zu Beginn wurde CFA-10-as unter N_2 -Atmosphäre aktiviert. Nach der Umwandlung wurde die Reaktion der Probe mit reinem Sauerstoff bei Raumtemperatur untersucht. Abbildung aus ^[291].

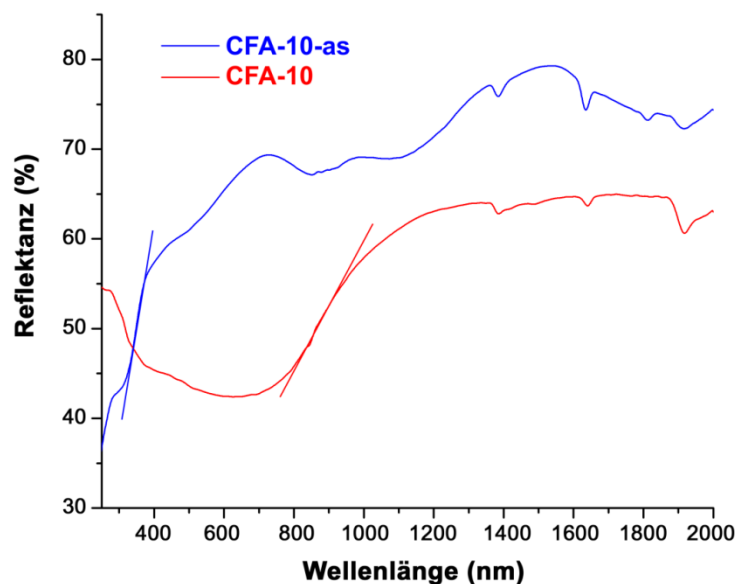


Abbildung A 18: Reflektanz-Spektren der Verbindungen CFA-10-as und CFA-10. Die Absorptionskanten (durch lineare Regressionen angedeutet) liefern Hinweise auf die Farbe des Materials. Abbildung aus ^[291].

Synthese und Charakterisierung des 2D-Netzwerks $[Fe(H_2BPZ)Cl_2]$

Die Versuchsvorschrift von Long *et al* in der $FeCl_2$ mit dem H_2BDP -Liganden umgesetzt wurde^[38], wurde leicht abgewandelt mit dem H_2BPZ -Liganden durchgeführt. Dafür wurden 0.1 mmol H_2BPZ unter Argonatmosphäre mit 1.9 ml trockenem DMF unter leichtem Erwärmen gelöst. Anschließend wurden 0.15 ml einer 1M-Lösung von wasserfreiem $FeCl_2$ in trockenem Methanol zugegeben und mit 0.1 ml 2,6-Lutidin versetzt. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsröhrchen für eine Minute mit Argon gespült, verschlossen und für drei Tage bei 120 °C im Heizblock umgesetzt (vgl. **Tabelle A 4** Ansatz Nr. 16). Nach Beendigung der Reaktion konnten farblose Einkristalle, die für Einkristalldiffraktometrie geeignet waren, erhalten werden.

Die Einkristallstrukturlösung der neuen Verbindung mit der Zusammensetzung $[Fe(H_2BPZ)]Cl_2$ ist in **Abbildung A 19** gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 10.1320(4)$, $b = 10.1918(4)$ und $c = 12.6320(4)$ und den Winkeln $\alpha = 104.2010(10)$, $\beta = 101.2790(10)$ und $\gamma = 94.6620(10)$.

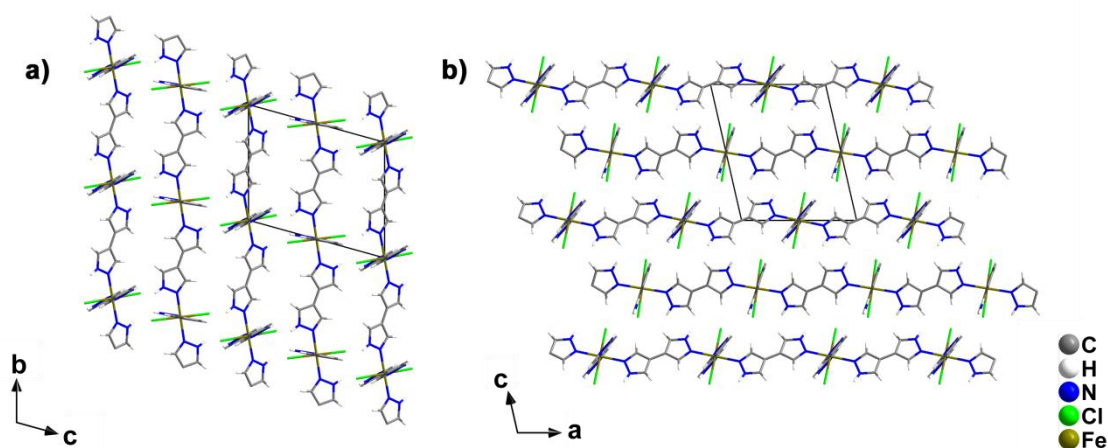


Abbildung A 19: 2D-Schichtstruktur von $[Fe(H_2BPZ)Cl_2]$ in a) *a*-Richtung und b) *b*-Richtung. Die fehlgeordneten DMF-Moleküle in den Poren des Netzwerks wurden für die Darstellung ausgeblendet.

Die asymmetrische Einheit (**Abbildung A 20a**) des Gerüsts besteht aus zwei Fe(II)-Zentren, zwei Chlor-Atomen und acht Stickstoff-, 12 Kohlenstoff und 12 Wasserstoffatomen, die vier protonierte Pyrazolliganden bilden. Zudem liegt ein fehlgeordnetes DMF-Molekül in der Pore vor. Die Eisenzentren sind oktaedrisch von den Liganden koordiniert und bilden 2D Schichtstrukturen aus, da die Chloridionen die axialen Positi-

onen besetzen, während die Pyrazol-Liganden in äquatorialer Position koordinieren. Die einzelnen Schichten sind leicht gegeneinander verschoben, so dass eine Kanalstruktur erkennbar ist (vgl. **Abbildung A 20b**).

Da die Chloridionen und die Wasserstoffatome der Pyrazol-Liganden ähnlich wie in CFA-10-as, räumlich nah beisammen liegen, wurde untersucht, ob das Netzwerk durch Erhitzen in CFA-10 umgewandelt werden könnte. Dafür wurde eine frische Probe von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPZ})\text{Cl}_2]$ abfiltriert, getrocknet und mittels VT-XRPD untersucht. Für die Messung in **Abbildung A 21** wurde die Probe unter Stickstoff von 25 °C auf 500 °C erhitzt und Diffraktogramme aufgenommen. Durch die Messung konnte gezeigt werden, dass es in diesem Fall bis 450 °C nicht zu einer strukturellen Veränderung kam. Bei 500 °C änderte sich das Diffraktogramm hingegen drastisch, was für eine Zersetzung der Verbindung spricht. Die Struktur konnte daher unter den untersuchten Bedingungen nicht in CFA-10 umgewandelt werden.

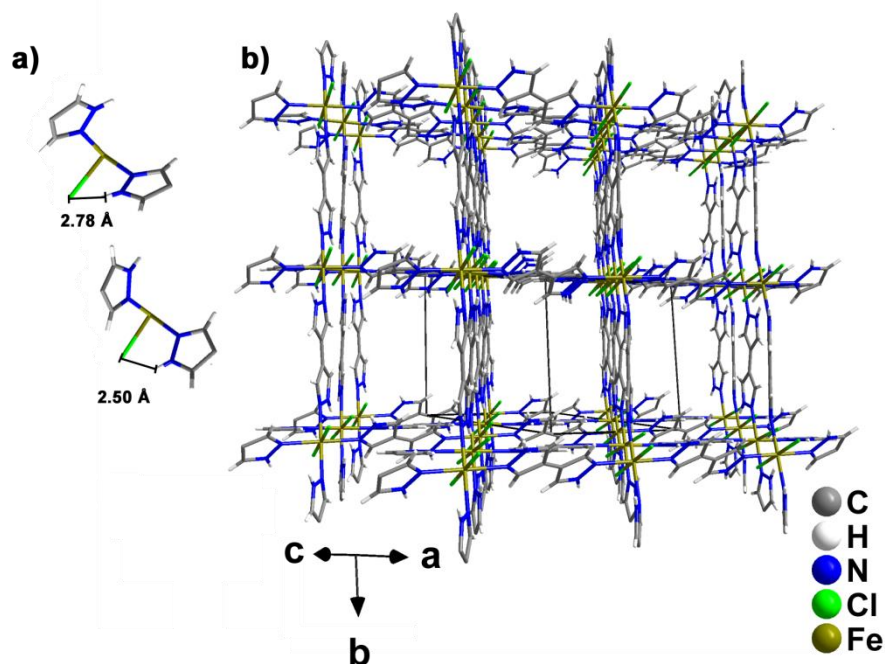


Abbildung A 20: a) Asymmetrische Einheit und b) Kanalstruktur von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPZ})\text{Cl}_2]$ in Zentralperspektive. Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen und den Chloridanionen deutet auf eine leichte Wechselwirkung hin.

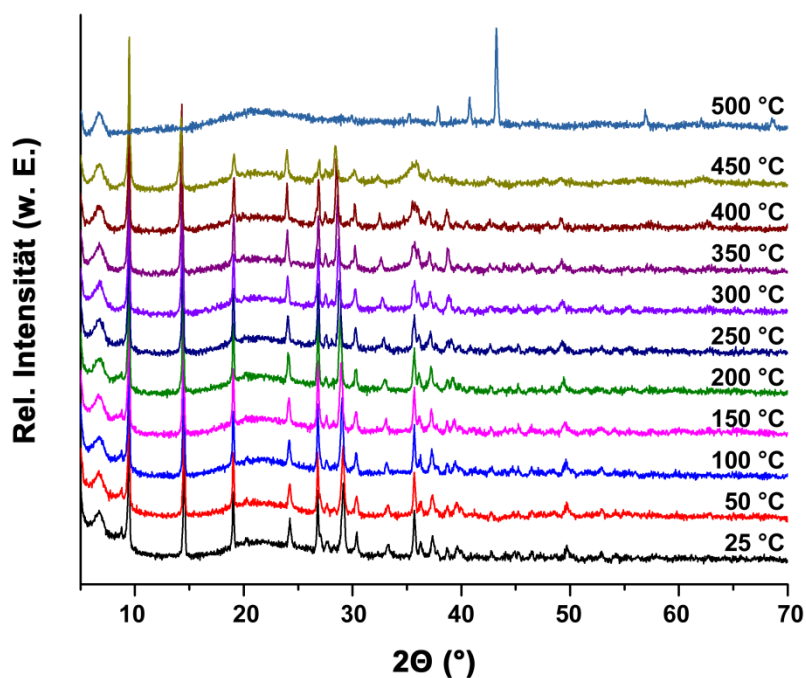


Abbildung A 21: VT-XRD von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPZ})\text{Cl}_2]$ im Temperaturbereich zwischen 25 und 500 °C unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle A 11: Kristallographische und experimentelle Daten der Kristallstrukturbestimmung von $[Fe(H_2BPZ)Cl_2]$.

Verbindung	$[Fe(H_2BPZ)Cl_2]$
Summenformel	$Fe_2 Cl_2 C_{15} H_{19} N_4 O$
Formel	$[Fe(C_6 N_4 H_6)Cl_2] \cdot C_3 H_7 NO$
$M/g\ mol^{-1}$	468.14
T/K	298(2)
Wellenlänge/Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a/\text{Å}$	10.1320(4)
$b/\text{Å}$	10.1918(4)
$c/\text{Å}$	12.6320(4)
$\alpha/^\circ$	104.2010(10).
$\beta/^\circ$	101.2790(10)
$\gamma/^\circ$	94.6620(10)
$V/\text{Å}^3$	1228.62(8)
Z	2
$D_c/g\ cm^{-3}$	1.265
μ/mm^{-1}	0.853
$F(000)$	480
h,k,l Bereiche	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 12, -18 \leq l \leq 18$
θ Bereich/ $^\circ$	2.31 - 31.55
gemessene Reflexe	33800
unabhängige Reflexe	8102
$R(int)$	0.0577
GooF	1.110
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.0559
wR_2 (all data) ^b	0.1703
Größte Differenz e ⁻ -Dichte Maximum und Minimum (Å^{-3})	0.515 und -0.378

^a $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$; ^b $wR_2 = \Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2]^{1/2}$.

Quellenverzeichnis

- [1] F. Cherubini, *Energy Convers. Manage.* **2010**, 51, 1412-1421.
- [2] S. H. Jensen, P. H. Larsen, M. Mogensen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3253-3257.
- [3] Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG) sowie zur Änderung des Energiewirtschaftsgesetzes und Mineralölsteuergesetzes, Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, Bonn, **2000**.
- [4] BP Statistical Review of World Energy 2016, 65, London, **2016**.
- [5] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* **2009**, 37, 181-189.
- [6] M. Höök, X. Tang, *Energy Policy* **2013**, 52, 797-809.
- [7] M. Hoel, S. Kverndokk, *Resource and Energy Economics* **1996**, 18, 115-136.
- [8] A. Energiebilanzen, *Sondertabelle Bruttostromerzeugung in Deutschland ab 1990 nach Energieträgern*, Stand 12/2016,
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/3_abb_b_ruttostromerzeugung-et_2017-03-23.pdf, aufgerufen am 02.12.2017.
- [9] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 631-675.
- [10] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 594, 1-19.
- [11] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Anorganische Chemie: Band 1: Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, 103. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2016**.
- [12] M. D. Porosoff, B. Yan, J. G. Chen, *Energy & Environmental Science* **2016**, 9, 62-73.
- [13] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703-3727.
- [14] J. Xu, G. F. Froment, *AIChE J.* **1989**, 35, 88-96.
- [15] L. Wang, S. Zhang, Y. Liu, *Journal of Rare Earths* **2008**, 26, 66-70.
- [16] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 238, 55-67.
- [17] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 257, 97-106.
- [18] M. Schoder, U. Armbruster, A. Martin, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, 85, 344-352.
- [19] A. Goguet, F. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, M. I. Petch, A. Faur Ghenciu, *J. Catal.* **2004**, 226, 382-392.
- [20] S. F. Joest, M.; Wietschel, M.; Bünger, U.; Stiller, C.; Schmidt, P.; Merten, F., *Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050?*, Panatom, Berlin, **2009**.
- [21] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2008**.
- [22] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* **1998**, 280, 425-427.
- [23] F. Barbir, *Solar Energy* **2005**, 78, 661-669.
- [24] A. Kulkarni, B. C. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9697-9700.
- [25] A. M. Argo, B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5519-5528.
- [26] J. R. Chang, D. C. Koningsberger, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6460-6466.

- [27] J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, E. I. Solomon, *Proc Natl Acad Sci U S A* **2009**, *106*, 18908-18913.
- [28] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159-162.
- [29] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W. D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3453-3457.
- [30] D. U. Sauer, *Solarzeitalter* **2006**, *4*, 21-34.
- [31] J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, *20*, 967-970.
- [32] C. M. Simon, J. Kim, D. A. Gomez-Gualdrón, J. S. Camp, Y. G. Chung, R. L. Martin, R. Mercado, M. W. Deem, D. Gunter, M. Haranczyk, D. S. Sholl, R. Q. Snurr, B. Smit, *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 1190-1199.
- [33] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966-4981.
- [34] A. C. Dillon, M. J. Heben, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 133-142.
- [35] D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillere, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2009**, *25*, 7383-7388.
- [36] Liquefied Natural Gas: Understanding the Basic Facts, U.S. Department of Energy and National Association of Regulatory Utility Commissioners, **2005**.
- [37] S. A. Bakar, R., *American Journal of Engineering and Applied Sciences* **2008**, *1*, 302-311.
- [38] J. A. Mason, J. Oktawiec, M. K. Taylor, M. R. Hudson, J. Rodriguez, J. E. Bachman, M. I. Gonzalez, A. Cervellino, A. Guagliardi, C. M. Brown, P. L. Llewellyn, N. Masciocchi, J. R. Long, *Nature* **2015**, *527*, 357-361.
- [39] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [40] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508-8517.
- [41] L. Sun, M. G. Campbell, M. Dinca, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566-3579.
- [42] A. El-Fiqi, J. H. Lee, E.-J. Lee, H.-W. Kim, *Acta Biomaterialia* **2013**, *9*, 9508-9521.
- [43] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057-3064.
- [44] D. A. J. Rouquerol, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- [45] A. Cronstedt, *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* **1756**, *17*, 120-123.
- [46] <http://www.iza-structure.org/databases/>, aufgerufen am 10.03.2017.
- [47] J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schueth, *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Elsevier Science, **2007**.
- [48] P. Vanelderen, R. G. Hadt, P. J. Smeets, E. I. Solomon, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, *J. Catal.* **2011**, *284*, 157-164.
- [49] N. V. Beznis, B. M. Weckhuysen, J. H. Bitter, *Catal. Lett.* **2010**, *138*, 14-22.
- [50] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature* **2013**, *495*, 80-84.
- [51] S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Nair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacubinas, C. M. Braunbarth, B. H. Toby, M. Tsapatsis, *Nature* **2001**, *412*, 720-724.
- [52] R. A. Shigeishi, C. H. Langford, B. R. Hollebone, *Solar Energy* **1979**, *23*, 489-495.

- [53] T. H. Herzog, J. Jänchen, E. M. Kontogeorgopoulos, W. Lutz, *Energy Procedia* **2014**, 48, 380-383.
- [54] Z.-P. Z. Zhang, Y.; Wu, H.-Y.; Tan W.; Wang X.-S.; Guo, X.-W., *Chinese Journal of Catalysis* **2011**, 32, 1280-1286.
- [55] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813-821.
- [56] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
- [57] Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1873-1878.
- [58] X. Yan, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5980-5984.
- [59] H.-s. Yun, S.-e. Kim, E. K. Park, *Materials Science and Engineering: C* **2011**, 31, 198-205.
- [60] R. Mortera, B. Onida, S. Fiorilli, V. Cauda, C. V. Brovarone, F. Baino, E. Vernè, E. Garrone, *Chem. Eng. J.* **2008**, 137, 54-61.
- [61] H. Li, M. Eddaoudi, J. Plévert, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12409-12410.
- [62] L. Puppe, *Chem. unserer Zeit* **1986**, 20, 117-127.
- [63] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* **1978**, 272, 437-438.
- [64] G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier, *Nature* **1978**, 275, 119-120.
- [65] A. S. Jalilov, Y. Li, J. Tian, J. M. Tour, *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1600693.
- [66] B. L. Dunicz, *J. Chem. Educ.* **1961**, 38, 357.
- [67] I. A. A. C. Esteves, F. J. A. L. Cruz, E. A. Muller, S. Agnihotri, J. P. B. Mota, *Carbon* **2009**, 47, 948-956.
- [68] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon* **2001**, 39, 507-514.
- [69] D.-Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, *Carbon* **2001**, 39, 1051-1056.
- [70] K.-Y. Lee, H. Qian, F. H. Tay, J. J. Blaker, S. G. Kazarian, A. Bismarck, *Journal of Materials Science* **2013**, 48, 367-376.
- [71] A. Kalytta-Mewes, S. Spirk, S. Trankle, M. Hambach, D. Volkmer, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, 20919-20926.
- [72] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 310, 1166-1170.
- [73] E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat Chem* **2010**, 2, 672-677.
- [74] S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11580-11581.
- [75] M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel, T. Bein, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2992-2996.
- [76] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chemistry – A European Journal* **2004**, 10, 1373-1382.
- [77] S. Tanaka, K. Fujita, Y. Miyake, M. Miyamoto, Y. Hasegawa, T. Makino, S. Van der Perre, J. Cousin Saint Remi, T. Van Assche, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 28430-28439.
- [78] M. Tonigold, Y. Lu, B. Bredenkotter, B. Rieger, S. Bahnmueller, J. Hitzbleck, G. Langstein, D. Volkmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 7546-7550.

- [79] D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, D. Volkmer, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 1837-1848.
- [80] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498-519.
- [81] S. Wuttke, S. Braig, T. Preiß, A. Zimpel, J. Sicklinger, C. Bellomo, J. O. Rädler, A. M. Vollmar, T. Bein, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15752-15755.
- [82] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [83] S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153-4155.
- [84] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- [85] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- [86] J. Muzart, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8313-8323.
- [87] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843-4844.
- [88] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
- [89] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [90] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523-527.
- [91] J. P. Zhang, Y. B. Zhang, J. B. Lin, X. M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001-1033.
- [92] P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko, M. Hambach, D. Volkmer, *Dalton T.* **2015**, *44*, 13060-13070.
- [93] W. Bury, D. Fairen-Jimenez, M. B. Lalonde, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 739-744.
- [94] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [95] Y. F. Chen, R. Babarao, S. I. Sandler, J. W. Jiang, *Langmuir* **2010**, *26*, 8743-8750.
- [96] Q. Yang, A. D. Wiersum, H. Jobic, V. Guillermin, C. Serre, P. L. Llewellyn, G. Maurin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 13768-13774.
- [97] P. D. C. Dietzel, P. A. Georgiev, J. Eckert, R. Blom, T. Strassle, T. Unruh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4962-4964.
- [98] W. L. Queen, E. D. Bloch, C. M. Brown, M. R. Hudson, J. A. Mason, L. J. Murray, A. J. Ramirez-Cuesta, V. K. Peterson, J. R. Long, *Dalton T.* **2012**, *41*, 4180-4187.
- [99] L. Sun, C. H. Hendon, M. A. Minier, A. Walsh, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6164-6167.
- [100] T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiko, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. Liu, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357-14360.
- [101] R. Dong, M. Pfeffermann, H. Liang, Z. Zheng, X. Zhu, J. Zhang, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12058-12063.
- [102] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213-2223.
- [103] A. J. Clough, J. W. Yoo, M. H. Mecklenburg, S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 118-121.

- [104] M. Tonigold, Y. Lu, A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Mollmer, J. Sauer, D. Volkmer, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 8671-8695.
- [105] Z. R. Herm, B. M. Wiers, J. A. Mason, J. M. van Baten, M. R. Hudson, P. Zajdel, C. M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna, J. R. Long, *Science* **2013**, *340*, 960-964.
- [106] S. Galli, N. Masciocchi, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, F. J. López-Garzón, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1664-1672.
- [107] S. Spirkli, M. Grzywa, C. S. Zehe, J. Senker, S. Demeshko, F. Meyer, S. Riegg, D. Volkmer, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 313-322.
- [108] C. Pettinari, A. Tabacaru, I. Boldog, K. V. Domasevitch, S. Galli, N. Masciocchi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5235-5245.
- [109] H. J. Choi, M. Dincă, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7848-7850.
- [110] S. Biswas, M. Grzywa, H. P. Nayek, S. Dehnen, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Volkmer, *Dalton Trans* **2009**, 6487-6495.
- [111] A. Huang, J. Caro, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5083-5086.
- [112] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410-1412.
- [113] H. A. Habib, A. Hoffmann, H. A. Höpfe, G. Steinfeld, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2166-2180.
- [114] J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-C. Huang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5495-5506.
- [115] A. Cadiau, C. Martineau, M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Hemon-Ribaud, F. Taulelle, K. Adil, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3949-3951.
- [116] Z. Li, M. Li, S.-Z. Zhan, X.-C. Huang, S. W. Ng, D. Li, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 978-980.
- [117] Z. Li, M. Li, X.-P. Zhou, T. Wu, D. Li, S. W. Ng, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1992-1998.
- [118] P. Pachfule, R. Banerjee, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5176-5181.
- [119] Y. Qiu, H. Deng, J. Mou, S. Yang, M. Zeller, S. R. Batten, H. Wu, J. Li, *Chem. Commun.* **2009**, 5415-5417.
- [120] P. Amo-Ochoa, G. Givaja, P. J. S. Miguel, O. Castillo, F. Zamora, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 921-924.
- [121] Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5054-5058.
- [122] O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillerm, A. Cairns, K. Adil, M. Eddaoudi, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4228.
- [123] T. T. Nguyen, N. T. S. Phan, *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 1877-1883.
- [124] J.-M. Gu, W.-S. Kim, S. Huh, *Dalton T.* **2011**, *40*, 10826-10829.
- [125] O. Shekhah, K. Hirai, H. Wang, H. Uehara, M. Kondo, S. Diring, D. Zacher, R. A. Fischer, O. Sakata, S. Kitagawa, S. Furukawa, C. Woll, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 4954-4958.
- [126] Y.-Y. Liu, M. Grzywa, M. Weil, D. Volkmer, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 208-217.
- [127] S. Hermes, F. Schroder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464-2472.

- [128] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle Iii, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561-5593.
- [129] G. M. Brown, R. Chidambaram, *Acta Crystallographica Section B* **1973**, *29*, 2393-2403.
- [130] G. W. Peterson, G. W. Wagner, A. Balboa, J. Mahle, T. Sewell, C. J. Karwacki, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 13906-13917.
- [131] C. Petit, B. Mendoza, T. J. Bandosz, *Langmuir* **2010**, *26*, 15302-15309.
- [132] H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192-3210.
- [133] H. Sigel, D. B. McCormick, *Accounts Chem. Res.* **1970**, *3*, 201-208.
- [134] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [135] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575-10612.
- [136] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062-6096.
- [137] G. K. Kole, J. J. Vittal, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1755-1775.
- [138] T. Zhang, K. Manna, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3241-3249.
- [139] C. K. Brozek, M. Dinca, *Chemical Science* **2012**, *3*, 2110-2113.
- [140] Z. Duan, Y. Zhang, B. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6934-6935.
- [141] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176-14177.
- [142] R. Medishetty, L. L. Koh, G. K. Kole, J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10949-10952.
- [143] A. Chanthapally, G. K. Kole, K. Qian, G. K. Tan, S. Gao, J. J. Vittal, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 7869-7877.
- [144] M. Nagarathinam, A. Chanthapally, S. H. Lapidus, P. W. Stephens, J. J. Vittal, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2585-2587.
- [145] R. Gheorghe, M. Kalisz, R. Clérac, C. Mathonière, P. Herson, Y. Li, M. Seuleiman, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11045-11056.
- [146] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.
- [147] S. Hausdorf, J. Wagler, R. Moßig, F. O. R. L. Mertens, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7567-7576.
- [148] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259-3263.
- [149] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519-13526.
- [150] S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284-286.
- [151] K. Leng, Y. Sun, X. Li, S. Sun, W. Xu, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1168-1171.
- [152] V. Gupta, A. K. Paul, S. Tyagi, in *2015 2nd International Symposium on Physics and Technology of Sensors (ISPTS)*, **2015**, pp. 260-263.
- [153] D. Biswal, P. G. Kusalik, *ACS Nano* **2017**, *11*, 258-268.
- [154] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362-7370.

- [155] L. Bastin, P. S. Bárcia, E. J. Hurtado, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, B. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1575-1581.
- [156] Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li, J. Li, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 653-661.
- [157] P. Ji, K. Manna, Z. Lin, X. Feng, A. Urban, Y. Song, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7004-7011.
- [158] B. Paschke, A. Wixforth, D. Denysenko, D. Volkmer, *ACS Sensors* **2017**, *2*, 740-747.
- [159] G. Nickerl, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 2280-2282.
- [160] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, *Nature materials* **2010**, *9*, 172-178.
- [161] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974-5978.
- [162] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520-524.
- [163] J. R. Long, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, U.S. Department of Energy, Washington D. C., **2014**.
- [164] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887-11894.
- [165] G. Chang, H. Wen, B. Li, W. Zhou, H. Wang, K. Alfooty, Z. Bao, B. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3395-3399.
- [166] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [167] A. Ö. Yazaydın, R. Q. Snurr, T.-H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. J. Low, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18198-18199.
- [168] C.-X. Chen, S.-P. Zheng, Z.-W. Wei, C.-C. Cao, H.-P. Wang, D. Wang, J.-J. Jiang, D. Fenske, C.-Y. Su, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 4060-4064.
- [169] R. K. Motkuri, H. V. R. Annapureddy, M. Vijaykumar, H. T. Schaef, P. F. Martin, B. P. McGrail, L. X. Dang, R. Krishna, P. K. Thallapally, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4368.
- [170] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2004**, *42*, 1233-1242.
- [171] R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi, T. K. Woo, *Science* **2010**, *330*, 650-653.
- [172] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223-10230.
- [173] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326-6327.
- [174] D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6367-6372.
- [175] B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6411-6423.
- [176] J. Teufel, H. Oh, M. Hirscher, M. Wahiduzzaman, L. Zhechkov, A. Kuc, T. Heine, D. Denysenko, D. Volkmer, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 635-639.
- [177] K. Soai, M. Watanabe, A. Yamamoto, *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55*, 4832-4835.
- [178] N. S. Finney, P. J. Pospisil, S. Chang, M. Palucki, R. G. Konsler, K. B. Hansen, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1720-1723.

- [179] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplekkatalyse*, 2. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [180] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, 1. Aufl., Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2015**.
- [181] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1248-1256.
- [182] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8940-8941.
- [183] A. Zimpel, T. Preiß, S. Braig, A. M. Vollmar, J. O. Rädler, T. Bein, H. Engelke, S. Wuttke, in *5th International Conference on Metal Organic Frameworks and Open Framework Compounds*, Long Beach, USA, **2016**.
- [184] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15118-15119.
- [185] C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Woll, C. Ocal, *PCCP* **2008**, 10, 7257-7261.
- [186] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5994-6010.
- [187] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.* **2008**, 3642-3644.
- [188] X. Zou, G. Zhu, I. J. Hewitt, F. Sun, S. Qiu, *Dalton T.* **2009**, 3009-3013.
- [189] A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2334-2338.
- [190] Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4172-4174.
- [191] M. Tu, R. A. Fischer, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2, 2018-2022.
- [192] E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, 114, 380-386.
- [193] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2580-2582.
- [194] M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, P. J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14404-14405.
- [195] A. Müller, A. Darga, A. Wixforth, in *Nanoscale Devices - Fundamentals and Applications*, Springer, **2006**, pp. 3-13.
- [196] A. Wixforth, J. Scriba, M. Wassermeier, J. P. Kotthaus, G. Weimann, W. Schlapp, *Physical Review B* **1989**, 40, 7874-7887.
- [197] A. R. Hutson, D. L. White, *J. Appl. Phys.* **1962**, 33, 40-47.
- [198] K. A. Ingebrigtsen, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 454-459.
- [199] H. Oberhofer, D. Volkmer, A. Wixforth, DFG Priority Program, **2016**.
- [200] M. M. Thackeray, C. Wolverton, E. D. Isaacs, *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 7854-7863.
- [201] J. Shin, M. Kim, J. Cirera, S. Chen, G. J. Halder, T. A. Yersak, F. Paesani, S. M. Cohen, Y. S. Meng, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, 4738-4744.
- [202] G. de Combarieu, M. Morcrette, F. Millange, N. Guillou, J. Cabana, C. P. Grey, I. Margiolaki, G. Férey, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1602-1611.
- [203] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, 18, 252-264.
- [204] B. J. Holliday, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 23-36.

- [205] D. L. Turner, T. P. Vaid, P. W. Stephens, K. H. Stone, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14-15.
- [206] S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048-9050.
- [207] Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120-4122.
- [208] Q. Zhang, B. Li, L. Chen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9356-9362.
- [209] K. T. Butler, C. H. Hendon, A. Walsh, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 22044-22050.
- [210] F. Gandara, F. J. Uribe-Romo, D. K. Britt, H. Furukawa, L. Lei, R. Cheng, X. Duan, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chemistry* **2012**, *18*, 10595-10601.
- [211] X.-H. Zhou, Y.-H. Peng, X.-D. Du, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1964-1970.
- [212] A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon, F. Léonard, M. D. Allendorf, *Science* **2014**, *343*, 66-69.
- [213] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8958-8962.
- [214] T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12932-12935.
- [215] S. S. Park, E. R. Hontz, L. Sun, C. H. Hendon, A. Walsh, T. Van Voorhis, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774-1777.
- [216] T. Kazutaka, K. Tooru, O. Fumio, K. Toshio, F. Tsuguo, *Japanese Journal of Applied Physics* **1983**, *22*, L325-L327.
- [217] M. Irimia-Vladu, E. D. Głowacki, P. A. Troshin, G. Schwabegger, L. Leonat, D. K. Susarova, O. Krystal, M. Ullah, Y. Kanbur, M. A. Bodea, V. F. Razumov, H. Sitter, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 375-380.
- [218] P. W. May, *Endeavour* **1995**, *19*, 101-106.
- [219] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, *Nature* **2004**, *428*, 542-545.
- [220] R. M. Pashley, M. Rzechowicz, L. R. Pashley, M. J. Francis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1231-1238.
- [221] S. D. Pawar, P. Murugavel, D. M. Lal, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2009**, *114*, D02205.
- [222] http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/angewandte_2_4.xhtml, aufgerufen am 03.12.2017.
- [223] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, **2002**.
- [224] H. Oberhofer, K. Reuter, J. Blumberger, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10319-10357.
- [225] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. d. S. Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764-3774.
- [226] G. Wu, J. Huang, Y. Zang, J. He, G. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1360-1363.
- [227] B. M. Savoie, N. E. Jackson, L. X. Chen, T. J. Marks, M. A. Ratner, *Accounts Chem. Res.* **2014**, *47*, 3385-3394.

- [228] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689-6735.
- [229] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572-582.
- [230] I. Klöckl, *Chemie der Farbmittel: In der Malerei*, De Gruyter, **2015**.
- [231] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [232] A. Castellanos-Gomez, *J Phys Chem Lett* **2015**, *6*, 4280-4291.
- [233] W. Schottky, *Zeitschrift für Physik* **1939**, *113*, 367-414.
- [234] J. K. H. Fischer, P. Sippel, D. Denysenko, P. Lunkenheimer, D. Volkmer, A. Loidl, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 154505.
- [235] P. Sippel, D. Denysenko, A. Loidl, P. Lunkenheimer, G. Sastre, D. Volkmer, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3885-3896.
- [236] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1231-1235.
- [237] APEX2, 2013.1, Bruker AXS Inc., Karlsruhe, **2013**.
- [238] SAINT, V 8.37A, Bruker AXS Inc., Karlsruhe, **2015**.
- [239] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [240] APEX3, 2016.9, Bruker AXS Inc., Karlsruhe, **2016**.
- [241] SAINT, V 8.32B, Bruker AXS Inc., Karlsruhe, **2013**.
- [242] G. M. Sheldrick, SHELXTL, 2013/3, **2013**.
- [243] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [244] E. Bill, *Mfit*, Max-Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Mülheim/Ruhr, Germany, **2008**.
- [245] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, in *Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [246] D. Feng, K. Wang, Z. Wei, Y. P. Chen, C. M. Simon, R. K. Arvapally, R. L. Martin, M. Bosch, T. F. Liu, S. Fordham, D. Yuan, M. A. Omary, M. Haranczyk, B. Smit, H. C. Zhou, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5723.
- [247] J. G. Vos, W. L. Groeneveld, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, 123-126.
- [248] I. Boldog, J. Sieler, A. N. Chernega, K. V. Domasevitch, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *338*, 69-77.
- [249] S. Trofimenko, *The Journal of Organic Chemistry* **1964**, *29*, 3046-3049.
- [250] E. C. Kornfeld, R. G. Jones, *The Journal of Organic Chemistry* **1954**, *19*, 1671-1680.
- [251] C. D. Weis, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 3514-3520.
- [252] D. H. R. Barton, C. C. Dawes, G. Franceschi, M. Foglio, S. V. Ley, P. D. Magnus, W. L. Mitchell, A. Temperelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 643-647.
- [253] N. Blaquiere, G. Castanedo, J. A. Feng, J. J. Crawford, W. Lee, X. Lin, B. Hu, G. Wu, Alkynyl alcohols and methods of use, WO 2016135163 A1, WIPO, F. Hoffmann-La Roche AG, Switz.; Genentech, Inc., International, **2016**.
- [254] V. M. Goldschmidt, *Die Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477-485.
- [255] S. Fischer, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 621-627.

- [256] P. Baran, R. Boča, I. Chakraborty, J. Giapintzakis, R. Herchel, Q. Huang, J. E. McGrady, R. G. Raptis, Y. Sanakis, A. Simopoulos, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 645-655.
- [257] T. R. Whitfield, X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Solid State Sciences* **2005**, 7, 1096-1103.
- [258] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [259] A. Spek, *Acta Crystallogr. C* **2015**, 71, 9-18.
- [260] Quantachrome Autosorb, 1.56, Quantachrome, Odelzhausen, **2009**.
- [261] M. D. V. Petricek, L. Palatinus, Jana2006, Institute of Physics, Prague, Czech Republic, **2006**.
- [262] P. McArdle, *J. Appl. Crystallogr.* **2017**, 50, 320-326.
- [263] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724-731.
- [264] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR, Rennes, **2010**.
- [265] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10035-10045.
- [266] J. Wack, R. Siegel, T. Ahnfeldt, N. Stock, L. Mafra, J. Senker, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 19991-20001.
- [267] J. C. Wojdeł, S. T. Bromley, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24294-24298.
- [268] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**.
- [269] H. Marsh, W. F. K. Wynne-Jones, *Carbon* **1964**, 1, 269-279.
- [270] Y. Toda, M. Hatami, S. Toyoda, Y. Yoshida, H. Honda, *Fuel* **1971**, 50, 187-200.
- [271] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, A. Linares-Solano, *Langmuir* **1998**, 14, 4589-4596.
- [272] A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, **1984**.
- [273] G. Racah, *Physical Review* **1942**, 62, 438-462.
- [274] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, 37, 1139-1167.
- [275] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723-1732.
- [276] J. H. d. Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, London, **1958**.
- [277] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [278] K. Wark, *Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, **1988**.
- [279] Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, 132, 300-303.
- [280] D. Denysenko, M. Grzywa, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5942-5946.
- [281] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353-358.
- [282] A. K. Brisdon, *Inorganic Spectroscopic Methods*, Oxford University Press Inc., New York, **1998**.
- [283] R. Bosînceanu, N. Sulițanu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2008**, 10, 3482-3486.
- [284] J. Tauc, *Mater. Res. Bull.* **1970**, 5, 721-729.

- [285] D. L. Wood, J. Tauc, *Physical Review B* **1972**, 5, 3144-3151.
- [286] S. M. Sze, K. K. Ng, in *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- [287] L. Sun, S. S. Park, D. Sheberla, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14772-14782.
- [288] L. Sun, T. Miyakai, S. Seki, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8185-8188.
- [289] M. E. Medina, Y. Dumont, J. M. Greneche, F. Millange, *Chem Commun (Camb)* **2010**, 46, 7987-7989.
- [290] G. S. Wißmann, A.; Lilienthal, S.; Bremer, I.; Schneider, A. M.; Behrens, P., *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, 152, 64-70.
- [291] S. Spirkel, M. Grzywa, S. Reschke, J. K. H. Fischer, P. Sippel, S. Demeshko, H.-A. Krug von Nidda, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 12337-12347.
- [292] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367-370.
- [293] B. J. Johnson, E. A. Betterton, D. Craig, *Journal of Atmospheric Chemistry* **1996**, 24, 113-119.
- [294] M. Viertelhaus, P. Adler, R. Clérac, Christopher E. Anson, Annie K. Powell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 692-703.
- [295] Z. M. Wang, Y. J. Zhang, T. Liu, M. Kurmoo, S. Gao, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1523-1536.
- [296] S. R. Batten, J. Bjernemose, P. Jensen, B. A. Leita, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. P. Smith, H. Toftlund, *Dalton T.* **2004**, 3370-3375.
- [297] Daniel L. Reger, Christine A. Little, Mark D. Smith, Arnold L. Rheingold, K.-C. Lam, Thomas L. Concolino, Gary J. Long, Raphaël P. Hermann, F. Grandjean, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 1190-1197.
- [298] C. N. Hinshelwood, H. Hartley, B. Topley, *Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A* **1922**, 100, 575-581.
- [299] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 1190-1191.
- [300] *ASiWin Version 1.55 Operating Manual*, Quantachrome Instruments, **2008**.
- [301] in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, 02.07.2017 ed., Coblenz Society, Inc., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, **2017**.
- [302] T. Ishikawa, W. Y. Cai, K. Kandori, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 1173-1177.
- [303] X. Huang, A. Schmucker, J. Dyke, S. M. Hall, J. Retrum, B. Stein, N. Remmes, D. V. Baxter, B. Dragnea, L. M. Bronstein, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4231-4239.
- [304] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 231-281.
- [305] R. Wagner, S. Benz, O. Möhler, H. Saathoff, M. Schnaiter, U. Schurath, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7099-7112.
- [306] A. L. Patterson, *Physical Review* **1939**, 56, 978-982.
- [307] L. Bergmann, C. Schaefer, R. Kassing, S. Blügel, *Lehrbuch der Experimentalphysik 6. Festkörper*, de Gruyter, **2005**.
- [308] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Loidl, *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **2009**, 180, 61-89.

- [309] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Loidl, *The European Physical Journal Special Topics* **2009**, 180, 61-89.
- [310] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4102-4105.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Entwicklung der Energieerzeugung in der Bundesrepublik Deutschland seit 1990 nach Energieträgern. Datenquelle: Umweltbundesamt, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen. ^[8]	2
Abbildung 1.2: Darstellung verschiedener Zeolithe und zweier potentieller Anwendungen: selektive Katalyse durch Größenausschluss und Gasfiltration aufgrund der Porengröße. Abbildungen der Produktselektivität und der Gasfiltration leicht verändert übernommen. ^[54,55]	7
Abbildung 1.3: Schematische Abbildung einer porösen Substanz. Abbildung leicht verändert übernommen aus ^[44] (© IUPAC 1994).	8
Abbildung 2.1: Oben: SBU von MOF-5: [Zn ₄ O]-Tetraeder (türkis) [ZnO ₄]-Tetraeder (blau) und die Kohlenstoffatome der quasioctaedrischen SBU (orange). Unten: Strukturausschnitt von MOF-5. Bild leicht abgeändert aus ^[89]	11
Abbildung 2.2: Funktionelle Gruppen zur Darstellung von MOFs. R markiert die Stelle an welcher der Linker, oder eine weitere funktionelle Gruppe anbindet. R' = H, CH ₃ , CF ₃ , C ₆ H ₅ . a) Carboxylat ^[89,94-96] ; b) Salicylsäure-Dianion ^[97-99] ; c) Chalkogenid ^[100-103] ; d) Pyrazolat ^[104-109] ; e) 1,2,3-Triazolat ^[79,91,92,110] ; f) Imidazolat ^[77,111,112] ; g) 1,2,4-Triazolat ^[113-115] ; h) Tetrazolat ^[116-119] ; i) Pyrazin ^[120-122] ; j) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. ^[123-126]	13
Abbildung 2.3: Liganden, SBUs und Strukturen von bekannten MOF-Familien. Die Abbildungen der SBUs und der MOF-Strukturen wurden aus unterschiedlichen Literaturstellen übernommen. MOF-5 und HKUST-1 (SBUs ^[88] , MOF-Strukturen ^[94,127]), MIL-53 ^[128] , MFU-4 ^[92] , [Zn(BPZ)] (SBU ^[91] , MOF-Struktur ^[108]).	14
Abbildung 2.4: Beispiele für isoretikuläre Netzwerke. a) verschiedene Vertreter der IRMOF-Familie; b) Triazolat-basierte Netzwerke der MFU-4-Familie; c) Pyrazolat-basierte Netzwerke. Abbildungen aus ^[39,92,106,108]	16
Abbildung 2.5: Komplexstabilitätskonstanten verschiedener Erdalkalimetallzentren und 3d-Übergangsmetallzentren mit den zweizähligen Liganden Ethylenamin, Glycin, Oxalsäure, Mercaptoessigsäure und 2-Aminoethanthiol. Abbildung aus ^[133]	17
Abbildung 2.6: a) Solvatochromie von [(WS ₄ Cu ₄)I ₂ (dptz) ₃]. Durch Lösungsmittelaustausch verschiebt sich die Anregungsenergie des Spektrums des MOFs; b und c) Struktur und Strukturausschnitt von [(WS ₄ Cu ₄)I ₂ (dptz) ₃]. Abbildungen leicht verändert übernommen. ^[190]	27
Abbildung 2.7: Funktionsprinzip des Lithium-Ionen-Akkumulators. Oben: Geladener Zustand des Akkumulators. Unten: Entladener Zustand des Akkumulators. Abbildung leicht verändert übernommen aus ^[200]	31
Abbildung 2.8: a) Strukturausschnitte der leitfähigen MOFs M ₂ (DSBDC), M ₂ (DOBDC). Die Bindungen, die die Leitungskanäle bilden sind in violett eingezeichnet. b) Der Strukturausschnitt von TCNQ@HKUST-1 zeigt den Weg des Ladungstransports auf. Abbildungen leicht verändert übernommen. ^[99,212]	34

Abbildung 2.9: Darstellungen der Verbindung $\text{Cd}_2(\text{TTFTB})$ deren elektrische Leitfähigkeit durch die Überlappung der Schwefelorbitale erzeugt wird (vgl. b)). Abbildungen übernommen aus ^[214]	36
Abbildung 2.10: 2D-Nanoschichten von $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ (a, b) und $\text{M}_3(\text{HHTP})_2$ (c, d). Gestapelter (c) und versetzt gestapelter Aufbau (d) solcher Schichten führt zu guter bzw. schlechter Überlappung der π -Orbitale. Abbildungen übernommen aus ^[100] und ^[41]	37
Abbildung 2.11: Darstellung der Zustandsdichten in unterschiedlichen Festkörpern bei 0 K. VB: Valenzband, LB: Leitungsband, E_F : Fermi-Niveau, E_g : Bandlücke. Abbildung leicht abgeändert übernommen aus ^[222]	39
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors mit Quelle (S), Senke (D) und Gatter (G). Das halbleitende Material, in diesem Fall ein MOF, zwischen S und D, wird durch das Anlegen einer Spannung am Gatter leitend. Abbildung aus ^[226]	43
Abbildung 2.13: Funktionsweise und schematischer Aufbau einer Photovoltaikzelle. Abbildungen verändert übernommen aus ^[227,228]	43
Abbildung 2.14: Schematische Darstellung von fünf idealen Halbleitern und deren Farbe. Die Absorption verläuft beim idealen Halbleiter sprunghaft und nicht in Form eines Absorptionspeaks. Abbildung verändert übernommen aus ^[230]	47
Abbildung 4.1: Skelettformel des bifunktionalen 4,4'-Bipyrazol-Liganden (links) und des 4,4'-Bipyrazolat-Liganden nach der Deprotonierung mittels Base.	62
Abbildung 4.2: Versuchsaufbau zur Synthese von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in. Links: Gasentwicklungsapparat für Dimethylamin aus wässriger Dimethylamin-Lösung (40 %) inklusive Gastrocknung über Kaliumhydroxid-Pellets (Mitte). Rechts: Apparat zur Kondensation von trockenem Dimethylamin mit Tropftrichter und Überdruckventil.	65
Abbildung 4.3: Syntheschema des H_2BPZ Liganden mit Reaktionsbedingungen und Ausbeuten. Die reaktiven Zwischenstufen in eckigen Klammern wurden nicht aufgereinigt, sondern direkt im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.	68
Abbildung 5.1: Syntheschema der vierstufigen Reaktion von 4,4'-Bipyrazolyl ausgehend von 1,4-Dichlorbutin. In eckigen Klammern sind reaktive Zwischenstufen angegeben die in situ erzeugt wurden und nicht aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und charakterisiert wurden. Die Ausbeute über alle Schritte beträgt 37 % (Literatur: 39 %).	78
Abbildung 5.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von Ga-, Fe- und Mn-CFA-6.	79
Abbildung 5.3: ATR-Infrarot-Spektren von Ga-, Fe- und Mn-CFA-6 und des protonierten Linkermoleküls H_2BPZ	80
Abbildung 5.4: Mikroskopie-Aufnahmen von a) Fe-CFA-6, b) Ga-CFA-6 und c) Mn-CFA-6.	82
Abbildung 5.5: Stabmodell von Fe-CFA-6. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. In den Poren liegen fehlgeordnete Lösemittelmoleküle oder -fragmente vor.	84
Abbildung 5.6: Kristallstruktur von Ga-CFA-6, erhalten durch Verfeinerung der Pulverdaten mit der Rietveld-Methode. Die Sauerstoffatome in den Poren zeigen, dass Wasser aus der Umgebungsluft vom evakuierten Netzwerk aufgenommen wurde. Abbildung aus ^[107]	86

Abbildung 5.7: Kristallstruktur von Mn-CFA-6 entlang der kristallographischen c-Achse. Die Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.	88
Abbildung 5.8: Thermogravimetrische Analyse von Ga-CFA-6 (a) und Fe-CFA-6 (b) im Stickstoffstrom. Die Stufe des Massenverlusts von Fe-CFA-6 zeigt die Freisetzung von einem Molekül DMAc pro Formeleinheit (theor. 29.8 %). Abbildung aus ^[107]	91
Abbildung 5.9: Thermogravimetrische Analysen von Mn-CFA-6 und Mn-CFA-6 nach Lösungsmittelaustausch mit Methanol unter Stickstoff.	92
Abbildung 5.10: VT-Röntgenpulverdiffraktometrie von Ga-CFA-6 von Raumtemperatur bis 500 °C. Mit Sternen markiert sind die Reflexlagen anhand derer die strukturellen Änderungen ersichtlich werden. Abbildung aus ^[107]	93
Abbildung 5.11: VT-Röntgenpulverdiffraktometrie von Fe-CFA-6 von Raumtemperatur bis 500 °C. Ab 250 °C sind erste Veränderungen der Reflexlagen zu beobachten. Ab 300 °C liegt eine neue Phase vor, die sich oberhalb von 400 °C zu FeO (PDF Nr. 74-1886) zersetzt. Die zugehörigen Reflexe sind mit Sternchen markiert. Abbildung aus ^[107]	94
Abbildung 5.12: VT-Röntgenpulverdiffraktometrie von Mn-CFA-6 von Raumtemperatur bis 600 °C. Bei 150 °C ändert sich das Diffraktogramm von Mn-CFA-6 leicht, bei höheren Temperaturen stark. Ab 350 °C sind erstmals die Reflexe von MnO (ICDD-Nr. 01-072-1533) zu erkennen. Die Reflexlagen dieser Phase sind mit Sternchen markiert.	95
Abbildung 5.13: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von unterschiedlichen Mn-CFA-6-Proben. Die Reflexe von Mn ₃ O ₄ (PDF-Nr. 80-382) sind mit Sternchen markiert.	97
Abbildung 5.14: Temperaturabhängige DRIFT-Spektren von Fe-CFA-6 gemessen im Bereich von 4000 bis 400 cm ⁻¹ im Stickstoffstrom. Oberhalb von 300 °C setzt die Zerstörung des Netzwerks ein. Bei höheren Temperaturen (>500 °C) entsteht eine sehr breite Bande bei ~580 cm ⁻¹ die zu einer Fe-O Schwingung passt.	100
Abbildung 5.15: Festkörper-Kernspinresonanzspektren von Ga-CFA-6. a) DUMBO Experiment der ¹ H-Kerne; b) ¹ H- ¹⁵ N Kreuzpolarisationsexperiment; c) Hahn-Echo Spektrum des ⁵⁷ Ga-Kerns; d) ¹ H- ¹³ C Kreuzpolarisationsexperiment der Probe (blau) und der Probe nach vierstündigem Evakuieren bei 250 °C im Vakuum (schwarz). Abbildung aus ^[107]	102
Abbildung 5.16: Mößbauer Spektren von lösemittelfreiem Fe-CFA-6 aufgenommen bei 80 K (a) und 295 K (b). Die Symmetrie beider Spektren lässt darauf schließen, dass kein Spin-Crossover-Effekt auftritt. Zusätzlich kann darauf geschlossen werden, dass ausschließlich eine Eisenspezies vorliegt: Entweder low-Spin Fe ^{II} oder high-Spin Fe ^{III} . Abbildung aus ^[107]	105
Abbildung 5.17: Magnetische Eigenschaften von Fe-CFA-6 aufgenommen in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich zwischen 4 und 300 K. Aus der linearen Regression im Bereich zwischen 100 und 300 K wurden die Curie-Konstante C und die Curie-Weiß-Temperatur (~448 K) extrapoliert. Abbildung aus ^[107]	106
Abbildung 5.18: Kristallstruktur von Fe-CFA-6 · 0.6 DMAc mit Fe-OH-Fe-Zickzack-Ketten. Die fehlgeordneten DMAc-Moleküle wurden mit der SQUEEZE-Funktion entfernt. Die gelben Zylinder zeigen die 1D-Kanäle der Struktur. Abbildung aus ^[107]	107

Abbildung 5.19: Vergleich der Einkristallstrukturen von Fe-MIL-53 (linke Seite) und Fe-CFA-6 (rechte Seite). Die Torsion des Liganden in MIL-53 zeigt die Flexibilität des Netzwerks im Gegensatz zum BPZ-Liganden in Fe-CFA-6. Abbildung aus ^[107]	108
Abbildung 5.20: Sorptionsisothermen von Ga-CFA-6 (Argon, 77 K) und Mn-CFA-6 (Kohlenstoffdioxid, 195 K).	109
Abbildung 5.21: Ligandenfeldaufspaltung für das oktaedrische Ligandenfeld eines d^4 -Metalls im high-Spin Zustand (z. B. Mn(III)) mit den Laporte-verbotenen und Spin-verbotenen Übergängen.	110
Abbildung 5.22: DR UV/vis/NIR-Spektrum von evakuiertem Mn-CFA-6 (schwarz). Das Spektrum wird von zwei starken CT-Übergängen dominiert (blaue Kurven). Bei ca. 15000 (rot) und 22400 cm^{-1} (grün) sind zwei Übergänge zu finden. Die Addition der vier Übergänge liefert den Fit (rosa) der gut mit der gemessenen Kurve übereinstimmt.....	111
Abbildung 5.23: Tanabe-Sugno-Diagramm für d^4 -Metalle im oktaedrischen Ligandenfeld. Die dreifach entarteten energetisch tiefer liegenden Orbitale (rot) und die zweifach entarteten Orbitale (schwarz) der energetisch höher liegenden Orbitale in der Oktaederaufspaltung sind hervorgehoben. Bei Dq/B -Werten kleiner 27 liegen Komplexe im high-Spin-Zustand vor. Bei größeren Werten für Dq/B handelt es sich um Komplexe im low-Spin-Zustand.....	112
Abbildung 5.24: Magnetische Suszeptibilität von Mn-CFA-6 im Temperaturbereich zwischen 2 und 80 K bei einem Magnetfeld von 10 kOe. Die Probe wurde im Nullfeld (ZFC) und im angelegten Magnetfeld abgekühlt (FC). Das Inset zeigt die isotherme Magnetisierung bei 2 K.	113
Abbildung 5.25: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Fe-CFA-6, gemessen mit Argon bei 77 K. Bereits bei sehr niedrigem Partialdruck ist eine Aufnahme von großen Mengen Argon sichtbar.	115
Abbildung 5.26: Porengrößenverteilung von Fe-CFA-6 berechnet aus der Argon-Sorptionsisotherme mittels NLDFT-Monte-Carlo Simulation.	116
Abbildung 5.27: Wasserstoff-Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6 aufgenommen im Temperaturbereich zwischen 97 und 112 K. Die Probe wurde vor der Messung bei 250 °C im Vakuum ausgeheizt und anschließend gemessen.	118
Abbildung 5.28: a) Bestimmung der Sorptionswärme der Adsorption von Wasserstoff durch Einsetzen der Messdaten in die Clausius-Clapeyron-Gleichung. Die isostere Adsorptionswärme ist aus der Steigung der Geraden ablesbar: ca. -7.3 kJ mol^{-1} ; b) Isostere Adsorptionswärme von Fe-CFA-6 gegen die Beladung mit den Gassorten Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Wasserstoff.....	119
Abbildung 5.29: Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6 mit CO (a) und O ₂ (b) gemessen bei 183, 193, 203 und 213 K. Deutlich erkennbar ist, dass Kohlenstoffmonoxid im Vergleich zu Sauerstoff bei tieferen Relativdrücken etwas stärker an Fe-CFA-6 adsorbiert.	119
Abbildung 5.30: Kubelka-Munk Transformation des Absorptionsspektrums von Fe-CFA-6. Die Probe wurde mit BaSO ₄ vermischt im Wellenlängenbereich von 250 bis 2000 nm gemessen. Anhand des Spektrums wird deutlich, dass ein breites Absorptionsmaximum bei etwa 570 nm vorliegt, das sich über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums erstreckt. Inset: Spektrum des Sonnenlichts zur Verdeutlichung. Abbildung verändert übernommen aus ^[107]	122

- Abbildung 5.31:** *Fe-CFA-6-Kristalle unter dem Auflichtmikroskop. Metallischer Glanz (Totalreflexion des Lichts) und schwarze Färbung einzelner Kristalle sind deutlich zu unterscheiden.* 123
- Abbildung 5.32:** *Tauc-Plots des Absorptionsspektrums von Fe-CFA-6 mit $n = 1/2$, $3/2$, 2 und 3 für die Bandübergänge direkt erlaubt (a), direkt verboten (b), indirekt erlaubt (c) und indirekt verboten (d). Am Achsenschnittpunkt der linearen Regression ist die Energie der Bandlücke abzulesen.* 124
- Abbildung 5.33:** *Dielektrische Leitfähigkeit und dielektrische Konstante in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen.*..... 126
- Abbildung 5.34:** *Mikroskopie-Aufnahme von CFA-10-as. Deutlich zu erkennen sind die beiden unterschiedlichen Morphologien der Kristalle. Abbildung aus [291]* 131
- Abbildung 5.35:** *Röntgenpulverdiffraktogramm von CFA-10-as. In grau sind die Reflexlagen markiert, die für die Indizierung in Betracht gezogen wurden.* 132
- Abbildung 5.36:** *Infrarotspektren von CFA-10-as und H₂BPZ. Die breiten Banden bei 1630, 1365 und 775 cm⁻¹ (schwarze Linien) weisen auf Formiatreste in CFA-10-as hin.* 133
- Abbildung 5.37:** *Darstellung der Struktur von CFA-10-as. a) Die protonierten Bipyrazol-Liganden verknüpfen die Eisenketten in a-Richtung. b) In b- und c-Richtung werden die Eisenatome von Formiatanionen zu Ketten verbunden. c) Die kurze Distanz zwischen dem protonierten Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom deutet auf eine relativ starke Wechselwirkung hin. Abbildung aus [291]* 135
- Abbildung 5.38:** *Thermogravimetrische Analyse von CFA-10-as unter Stickstoffatmosphäre (100 ml min⁻¹). Im Bereich zwischen 250 °C und 325 °C ist ein klar definierter Massenverlust von 32.4 % zu erkennen. Abbildung aus [291]* 136
- Abbildung 5.39:** *Röntgenpulverdiffraktogramme von CFA-10-as zwischen Raumtemperatur und 600 °C. Oberhalb von 550 °C entstehen Eisen (ICDD-Nr. 98-018-0970, Hauptreflex: *) und FeO (ICDD-Nr. 98-010-3580). Abbildung aus [291]* 137
- Abbildung 5.40:** *Thermogravimetrische Analyse von CFA-10-as im Bereich von Raumtemperatur bis 350 °C. Die definierte Stufe des Massenverlusts passt zur Entwicklung von Ameisensäure und deren Zersetzungsprodukte CO₂, H₂, CO und H₂O. Abbildung aus [291]* 138
- Abbildung 5.41:** *Röntgenpulverdiffraktogramme von ausgewählten Verbindungen mit dem H₂BPZ Liganden und zweiwertigen Metallzentren. Abbildung aus [291]* 140
- Abbildung 5.42:** *Einkristall von CFA-10-as und CFA-10 nach thermischer Transformation unter Stickstoffatmosphäre. Die Beugungsbilder darunter zeigen, dass die Kristalle nach der Umwandlung schlechter streuen als davor. Abbildung aus [291]* 141
- Abbildung 5.43:** *Kristallstruktur von CFA-10 nach der thermischen Umwandlung des Einkristalls von CFA-10-as in Zentralprojektion.* 142
- Abbildung 5.44:** *Änderung des Pulverdiffraktogramms nach der Transformation von CFA-10-as zu CFA-10. Der Kasten hebt die Reflexlagen der verschwundenen (011)-Ebene und der neuen (101)-Ebene hervor.*..... 143

Abbildung 5.45: Schematische Darstellung von ausgewählten Ausschnitten aus der Kristallstruktur von CFA-10-as (a-c) und d) CFA-10 mit den (100), (200), (011) und (101) Ebenen. Ausschnitt c) zeigt das simulierte Modell von CFA-10-as nach der Umwandlung der Elementarzellparameter in das orthorhombische Kristallsystem. Abbildung aus ^[291]	144
Abbildung 5.46: Adsorptions- und Desorptions-Isotherme von CFA-10 gemessen mit Argon bei 87 K.....	146
Abbildung 5.47: Porengrößenverteilung von CFA-10 berechnet mit dem NLDFT-Modell anhand der Ar-Sorptionsdaten. Inset: Vergrößerung im Bereich von 3.5 bis 10 Å mit dem Maximum bei 5.47 Å.	147
Abbildung 5.48: Sorptions-Isotherme von CFA-10 mit Sauerstoff bei 183, 193, 203 und 213 K. Die Messung bei 183 K wurde wiederholt, da ein sprunghafter Anstieg des adsorbierten Volumens auf eine Reaktion der Verbindung mit Sauerstoff hindeutet. Abbildung aus ^[291]	148
Abbildung 5.49: Temperaturabhängige Infrarotspektren von CFA-10-as und CFA-10 im Bereich von 4000 bis 500 cm ⁻¹ unter verschiedenen Gasatmosphären. Nach dem Kontakt mit Sauerstoff entwickeln sich zwei neue Banden bei 3660 und 755 cm ⁻¹ die auf die Entwicklung einer O-H-Gruppe hinweisen.....	152
Abbildung 5.50: Vergleich der DRIFT-Spektren von CFA-10(-as), CFA-10 nach Oxidation mit reinem Sauerstoff und Fe-CFA-6. Alle Banden des Netzwerks von Fe-CFA-6 finden sich auch im Spektrum der oxidierten Probe wieder.	154
Abbildung 5.51: DRIFT Spektren von CFA-10-as und CFA-10. Nach Aktivierung von CFA-10-as wurde die Probenkammer auf -90 °C abgekühlt und für 30 Minuten mit Sauerstoff gespült. Die Probentemperatur wurde schrittweise auf Raumtemperatur erhöht, ohne eine Reaktion von Sauerstoff mit CFA-10 zu beobachten. Abbildung aus ^[291]	156
Abbildung 5.52: Röntgenpulverdiffraktogramm der Proben von CFA-10 nach der Oxidation (schwarz), von oxidiertem CFA-10 nach Behandlung mit DMAc bei 100 °C für drei Tage (rot), von CFA-6 (blau) und von CFA-6 nach dem Aufheizen auf 300 °C. Abbildung aus ^[291]	158
Abbildung 5.53: Mössbauerspektren von a) CFA-10-as und b) CFA-10 bei -193 °C. Beide Spektren zeigen symmetrische Dubletts.	160
Abbildung 5.54: Mössbauerspektren von CFA-10-ox nach a) 25 Minuten an Luft und b) drei Tagen an Luft. Abbildung aus ^[291]	161
Abbildung 5.55: DR UV/vis/NIR-Spektren von CFA-10-as (blau) und CFA-10 (rot) in der Kubelka-Munk-transformierten Darstellung. CFA-10 absorbiert vor allem im hochenergetischen Teil des Spektrums (UV-Bereich bis ca. 400 nm), CFA-10 absorbiert im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1200 nm. Die Sternchen markieren die Banden von Bariumsulfat. Inset: Absorptionsspektrum des Sonnenlichts. Abbildung aus ^[291]	162
Abbildung 5.56: Tauc-Plots von CFA-10-as ermittelt aus den Absorptionsspektren der DRIFT-Spektroskopie. Die Abschätzung der Bandlücke anhand der linearen Regression liefert einen Wert von ca. 3.1 eV.....	164
Abbildung 5.57: Tauc-Plots von an Raumluft oxidiertem CFA-10-ox ermittelt aus den Absorptionsspektren aus der DR UV/vis/NIR-Spektroskopie. Die Abschätzung der Bandlücke anhand der linearen Regression liefert einen Wert von ca. 1.2 eV.	164

- Abbildung 5.58:** Diffuse UV/vis/NIR Reflexionsspektren von CFA-10-as und CFA-10 gemessen bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoff und Sauerstoff. Ab 250 °C setzt die Transformation des Netzwerks ein, die bei 300 °C bereits vollzogen ist. Durch Oxidation an Luft bilden sich steile Absorptionskanten im Bereich zwischen 800 und 1200 nm aus. 166
- Abbildung 5.59:** Kubelka-Munk-Transformation der Reflektanzspektren von CFA-10-as und CFA-10 bei ausgewählten Reaktionsbedingungen. Bei 300 °C liegt CFA-10 vor. 167
- Abbildung 5.60:** Tauc-Plots von CFA-10-as (schwarz), CFA-10 (blau) und CFA-10 nach einer Stunde (grün) und nach 16 Stunden an Luft (dunkelgrün), berechnet aus den DR UV/vis/NIR Spektroskopie-Daten. Die lineare Regression liefert am Schnittpunkt mit der x-Achse die Energie des Bandübergangs. 168
- Abbildung 5.61:** Magnetische Suszeptibilität von CFA-10-as zwischen 2 und 400 K. 169
- Abbildung 5.62:** a) Magnetische Suszeptibilität von CFA-10 gemessen mit Feldstärken von 1 kOe (grün: erste Messung; rot: Messung nach 4 Tagen) und 10 kOe. b) Magnetisierungskurven von CFA-10 bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit des Magnetfelds 171
- Abbildung 5.63:** Dielektrische Konstante und dielektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. 173
- Abbildung 5.64:** Röntgenpulverdiffraktogramme von CFA-11-as-Kristallen. Die Diffraktogramme sind den beiden unterschiedlichen Kristalltypen farblich zugeordnet und unterscheiden sich vermutlich aufgrund einer Vorzugsorientierung in den großen Kristallen voneinander. 174
- Abbildung 5.65:** ORTEP Darstellung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der asymmetrischen Einheit von CFA-11-as mit zwei unterschiedlich koordinierten Eisenzentren. 175
- Abbildung 5.66:** Strukturmodell von CFA-11-as von zwei verschiedenen Raumrichtungen aus betrachtet. Oktaedrisch koordinierte Eisenzentren bilden zickzackförmige Eisenketten. Die gelben Oktaeder bilden die Eisenzentren ab, die die Eisenketten über den 4,4'-Bipyrazolliganden verbinden. Die blauen Oktaeder stellen die verzerrt-oktaedrischen Eisenzentren dar, die nur von Acetat-Liganden koordiniert sind. 176
- Abbildung 5.67:** TGA von CFA-11-as von Raumtemperatur bis 800°C. Oberhalb von 300 °C ist ein flacher Bereich erkennbar der auf eine relativ stabile Zwischenstufe während der Zersetzung hinweist. TG-MS von Raumtemperatur bis 350 °C zur Untersuchung der freigesetzten Zersetzungsprodukte. Der Massenverlust beträgt nach Basislinienkorrektur 24.63 %. 177
- Abbildung 5.68:** Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie von CFA-11-as im Temperaturbereich zwischen 25 und 400 °C. Bei 250 °C findet eine Phasenumwandlung statt, oberhalb von 350 °C verliert das Netzwerk an Kristallinität und ab 350 °C sind erst Reflexe von Fe₂O₃ (ICDD-Nr. 04-002-7501) erkennbar (Sternchen). 178
- Abbildung 5.69:** Argonsorptions-Isothermen von CFA-11-as (schwarz-rot) und von CFA-11 (blau-magenta). Anhand der Isothermen wird ersichtlich, dass die nicht-poröse Verbindung CFA-11-as in die poröse Substanz CFA-11 umgewandelt werden kann. 179

Abbildung 5.70: DR UV/vis/NIR-Spektren von CFA-11-as (schwarz) und CFA-11 (rot). Beide Proben absorbieren vorwiegend im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich.	180
Abbildung A 1: ^1H -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in aufgenommen in CDCl_3	189
Abbildung A 2: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(dimethylamino)but-2-in gemessen in CDCl_3	190
Abbildung A 3: ^1H -NMR-Spektrum von cis,trans-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien gemessen in CDCl_3	190
Abbildung A 4: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien gemessen in CDCl_3 . Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet.	191
Abbildung A 5: ^1H -NMR-Spektrum von 4,4'-Bipyrazol gemessen in $\text{DMSO}-d_6$	191
Abbildung A 6: Rietveldverfeinerung von Ga-CFA-6. Oben: PXRD der Probe von Ga-CFA-6. Mitte: Berechnete Reflexlagen des verwendeten Stukturmodells. Unten: Differenz der gemessenen Reflexintensitäten der Probe und der berechneten des Modells.	206
Abbildung A 7: Ausschnitt aus den VT-Infrarotspektren von Fe-CFA-6. Mit Sternchen markiert sind die verschwindende Bande (Fe-OH) bei 745 cm^{-1} und die entstehende Bande (Fe-O) bei 580 cm^{-1}	208
Abbildung A 8: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von CFA-6 ohne Wasserstoffatome.	209
Abbildung A 9: Auswertung der CO-Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6. Aus den Steigungen der linearen Regressionen ergibt sich für die isostere Adsorptionswärme ein Wert von ca. -17.9 kJ mol^{-1}	209
Abbildung A 10: Auswertung der O_2 -Sorptionsisothermen von Fe-CFA-6. Aus den Steigungen der linearen Regressionen ergibt sich für die isostere Adsorptionswärme ein Wert von ca. -15.9 kJ mol^{-1}	210
Abbildung A 11: Infrarotspektren der Niederschläge von Cr-CFA-6 und Ru-CFA-6 im Vergleich mit Fe-CFA-6.	210
Abbildung A 12: Vergleich der aus den veröffentlichten Kristallstrukturen simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme von $[\text{Zn}(\text{BPZ})]$ (schwarz) und $[\text{Co}(\text{BPZ})]$ (rot), ^[108] und CFA-10 (blau).	212
Abbildung A 13: VT-XRD während der Umwandlung von CFA-10-as zu CFA-10 im Bereich zwischen 8° und 11° . Der (100)-Reflex von CFA-10-as bei 9.08° verschwindet langsam, während der (100)-Reflex von CFA-10 bei 9.6° zeitgleich ohne eine amorphe Zwischenstufe entsteht. Abbildung aus ^[289]	213
Abbildung A 14: Sorptionsisothermen von CFA-10 mit Wasserstoff bei Temperaturen von 97, 102, 107 und 112 K.	213
Abbildung A 15: Sorptionsisothermen von CFA-10 mit Kohlenstoffmonoxid bei Temperaturen von 183, 193, 203 und 213 K.	214

- Abbildung A 16:** Sorptions-Isotherme von CFA-10 mit Sauerstoff bei 183, 193, 203, und 213 K. Die Messung wurde wiederholt, da ein sprunghafter Anstieg des adsorbierten Volumens auf eine Reaktion der Verbindung mit Sauerstoff hindeutet. Durch die abgebildeten Sorptionsisothermen kann belegt werden, dass die Reaktion von CFA-10 mit Sauerstoff nicht reproduzierbar abläuft, da der Sprung bei einem deutlich niedrigeren partialdruck stattfindet. 214
- Abbildung A 17:** Untersuchung der Oxidation von CFA-10 mittels VT-XRD. Zu Beginn wurde CFA-10-as unter N₂-Atmosphäre aktiviert. Nach der Umwandlung wurde die Reaktion der Probe mit reinem Sauerstoff bei Raumtemperatur untersucht. Abbildung aus ^[289] 215
- Abbildung A 18:** Reflektanz-Spektren der Verbindungen CFA-10-as und CFA-10. Die Absorptionskanten (durch lineare Regressionen angedeutet) liefern Hinweise auf die Farbe des Materials. Abbildung aus ^[289] 215
- Abbildung A 19:** 2D-Schichtstruktur von [Fe(H₂BPZ)Cl₂] in a) a-Richtung und b) b-Richtung. Die fehlgeordneten DMF-Moleküle in den Poren des Netzwerks wurden für die Darstellung ausgeblendet. 216
- Abbildung A 20:** a) Asymmetrische Einheit und b) Kanalstruktur von [Fe(H₂BPZ)Cl₂] in Zentralperspektive. Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen und den Chloridanionen deutet auf eine leichte Wechselwirkung hin. 218
- Abbildung A 21:** VT-XRD von [Fe(H₂BPZ)Cl₂] im Temperaturbereich zwischen 25 und 500 °C unter Stickstoffatmosphäre. 218

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: <i>Harte und weiche Lewis-Säuren nach Pearson.</i> ^[134]	19
Tabelle 2.2: <i>Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Leiter, Halbleiter und Isolatoren.</i>	38
Tabelle 4.1: <i>Liste der verwendeten Chemikalien.</i>	63
Tabelle 4.2: <i>Liste der verwendeten Lösungsmittel.</i>	63
Tabelle 4.3: <i>Liste der Lösungsmittel der Komplex- und MOF-Synthesen.</i>	69
Tabelle 4.4: <i>Liste der Chemikalien der Komplex- und MOF-Synthesen.</i>	70
Tabelle 5.1: <i>Summen der Bindungswerten von Mn-CFA-6 berechnet für die möglichen Oxidationsstufen der Mn-Zentren von +II, +III und +IV.</i>	89
Tabelle 5.2: <i>Elementarzellabmessungen von Mn-CFA-6 und Mn-CFA-6 nach Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren über DICVOL04^[261] im Vergleich zu den Daten der Einkristallstruktur von Fe-CFA-6.</i> ^[107]	98
Tabelle 5.3: <i>Elementarzellparameter von CFA-10-as ermittelt mit den Programmen DICVOL04^[261] und TREOR^[290].</i>	132
Tabelle 5.4: <i>Vergleich unterschiedlicher Zellparameter von [Zn(BPZ)] und CFA-10. In der letzten Spalte sind die Zellparameter von CFA-10, die sich aus der Einkristallstrukturlösung ergaben, dargestellt.</i>	140
Tabelle 5.5: <i>Auswertung der chemisorbierten Menge an Sauerstoff in CFA-10 ermittelt aus der Differenz der spez. Volumina der Sauerstoff Sorptionsisothermen bei 183 K.</i>	151
Tabelle A 1: <i>Solvothermale Reaktionsansätze zur Synthese von Fe-, Ga-, und Mn-CFA-6. MS: Metallsalz; mit Sternchen (*) markierte Ansätze wurden in silanisierten Röhrchen durchgeführt; mit Plus (+) markierte Ansätze wurden mit Impfkristallen versetzt.</i>	192
Tabelle A 2: <i>Auswahl von solvothermalen Reaktionsansätzen mit weiteren dreiwertigen Metallsalzen. MS: Metallsalz; mit Sternchen (*) markierte Ansätze wurden in silanisierten Röhrchen durchgeführt.</i>	196
Tabelle A 3: <i>Ausgewählte Reaktionsansätze mit der Synthesemikrowelle. MS: Metallsalz; P: Leistung.</i>	202
Tabelle A 4: <i>Ausgewählte Reaktionsansätze zur Synthese von [Fe(BPZ)] mit unterschiedlichen Metallsalzen und variablen Reaktionsparametern. Alle Ansätze wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.</i>	203
Tabelle A 5: <i>Ausgewählte Reaktionsansätze zur Synthese von CFA-10-as.</i>	204
Tabelle A 6: <i>Ausgewählte Reaktionsansätze zur Synthese von CFA-11-as. Fe₃: [Fe₃(H₂O)₃(μ₃-O)(OOCCH₃)₆]; LSM: Lösungsmittel; t: Reaktionszeit; Reaktionstemperatur für alle Ansätze: 130 °C.</i>	205
Tabelle A 7: <i>Kristallographische und experimentelle Daten der Kristallstrukturbestimmung von Ga-, Fe-, und Mn-CFA-6.</i> ^[107]	207
Tabelle A 8: <i>Berechnungsparameter für die BVS.</i> ^[308]	208
Tabelle A 9: <i>Kristallographische und experimentelle Daten der Kristallstrukturbestimmung von CFA-10-as und CFA-10.</i>	211

Tabelle A 10: <i>Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von $P2_1/c$ zu $P4_2/mmc$. Von den 73 Transformationen wurden nur die Transformationen mit 4 Schritten ausgewählt.</i>	212
Tabelle A 11: <i>Kristallographische und experimentelle Daten der Kristallstrukturbestimmung von $[Fe(H_2BPZ)Cl_2]$.</i>	219

Danksagung

Bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Dirk Volkmer möchte ich mich für die spannende Themenstellung meiner Dissertation und die hervorragende wissenschaftliche Betreuung während meiner Jahre am Lehrstuhl bedanken. Die vielen Diskussionen und Denkanstöße waren mir während der Promotionszeit äußerst hilfreich. Außerdem bedanke ich mich für die abwechslungsreiche Zusammenarbeit am Lehrstuhl und das mir entgegengebrachte Vertrauen, meine Forschungsergebnisse auf mehreren Konferenzen präsentieren zu dürfen.

Den vielen Kooperationspartnern an der Universität Augsburg möchte ich ebenfalls danken: Pit Sippel und Jonas Fischer für die Messung und Auswertung der dielektrischen Spektroskopie, Stephan Reschke, Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda, Dr. Stefan Riegg, Dana Vieweg sowie Thatamay Basu danke ich für die vielen SQUID-Messungen und die Auswertung der Messdaten. Dr. Serhiy Demeshko und Prof. Dr. Franc Meyer von der Universität Göttingen danke ich für die komplizierten Mössbauerstudien zu CFA-6 und 10. Christoph Zehe und Prof. Dr. Jürgen Senker von der Universität Bayreuth danke ich für die Messung und Auswertung der MAS-NMR-Spektroskopie von Ga-CFA-6.

Bei Dr. Björn Bredenkötter, Dr. Dmytro Denysenko, Dr. Maciej Grzywa, Dr. Hana Bunzen, Dr. Jan Hanss möchte ich mich für die große Unterstützung im Laboralltag, die Einweisung in die Geräte und die große Hilfe mit den NMR-Spektren, den Sorptionsmessungen, den Röntgenstrukturanalysen und den Massenspektren bedanken.

Ein riesiges Dankeschön geht an meine Horste, Sebastian, Phillip und Manu, aber auch Ju. Mit euch hatte ich neben dem kollegialen Verhältnis auch die besten Freunde, die man sich wünschen kann und die so manchen Rückschlag wunderbar aufgefangen haben. Großer Dank gilt aber auch allen weiteren Kollegen und studentischen Mitarbeitern am Lehrstuhl mit denen ich zusammenarbeiten durfte, insbesondere meinen ehemaligen Labor- und Bürokollegen Benjamin Baumgärtner, Stefan Braun und Andy Schaller.

Den Korrekturlesern Dmytro, Flo und Jessi gilt mein großer Dank für die sorgfältige Korrektur von Rechtschreib- und Grammatikfehlern, sowie den Anregungen zum ersten Entwurf der Dissertation.

Meiner Mutter Rosalia und meinem Bruder Florian danke ich für die denkbar größtmögliche Unterstützung in all den Jahren. Ohne euren Rückhalt hätte ich diverse Hürden auf dem langen Weg durch mein Studium bis hin zum Abschluss der Promotion nicht gemeistert. Danke für euer Verständnis und die aufbauenden Worte in schweren Zeiten und für die schönen Stunden in den guten Zeiten.